DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · A. BUTENANDT · C. W. CORRENS
H. J. DEUTICKE · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

48. JAHRGANG **HEFT 6** (ZWEITES MÄRZHEFT) **1961**

INHALT

AUFSÄTZE

Seite

Peter Pringsheim zum achtzigsten Geburtstag. Von E. LAMLA . 145

Chemische Beeinflussung des röntgeninduzierten Mutationsprozesses bei Drosophila. Von F. H. SOBELS 146

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Weitere Messungen zur langlebigen Radioaktivität des Luftstaubes im Raum von Wien und auf dem Jungfraujoch. Von G. KECK 155

Abscheidung trägerfreier radioaktiver Atomarten unter Anwendung einer elektrochromatographischen Methode. Von I. MÁDI 155

Strom-Spannungs-Verlauf an geschabtem und ungeschabtem Titan. Von K. NAGEL und D. FRANZ 156

Antiferromagnetismus in Gold-Chrom-Legierungen. Von E. WACHTEL und U. VETTER 156

Zur Feldemission des Rhodiums und des Iridiums. Von D. STARK 157

Relation Between the Stability Constants and Absorption Spectra of Metal Chelates. Von K. KRISHNAMURTI 157

Eine Ultrazentrifugen-Zelle mit synthetischer Grenzschicht für beliebige Lösungsmittel. Von H.-G. ELIAS 158

Light Induced E. S. R. in Crystalline Chlorophyll, Due to Water Vapour Sorption. Von V. HOLMOGOROV und A. TERENIN 158

Die Kristallstruktur der Verbindung Nb_3Cl_8. Von H.-G. v. SCHNERING, H. WÖHRLE und H. SCHÄFER 159

Über das Vorkommen und die Entstehung von Jarosit in Marschböden (Maibolt). Von U. SCHWERTMANN 159

Ebulliometrisches Verfahren zur Untersuchung der Polymerisationsreaktion. Von G. HEINTZ und A. SIMON 160

Oxydation von Anilin durch Ultraschallwellen angeregt. Von W. WAWRZYCZEK 160

Über die Hochtemperaturmodifikation von Silbersulfidjodid. Von B. REUTER und K. HARDEL 161

Die Konstitution des ε-Rhodomycinons. Von H. BROCKMANN und H. BROCKMANN jr. 161

Seite

Synthese des Descarbomethoxy-η-iso-pyrromycinons. Von H. BROCKMANN und E. WIMMER 162

Einfache synthetische Rotenoide. Von O. DANN und G. VOLZ . 162

Transformation of glyoxylic Acid to Glyoxal by Means of Phenylhydrazine. Von G. LEGGIERO und V. BOLCATO . . . 162

Über den Nachweis von Zimtsäuren aus acylierten Anthocyanen der Levkoje, Matthiola incana R. Br. Von M. PLEMPEL und W. SEYFFERT 163

Über die Bildung des quellungsfähigen Eisenphosphatosilikates der Silikoselungen aus Quarz im Tierversuch. Von A. WEISS, W. KLOSTERKÖTTER und F. J. STRECKER 163

Deoxyribonucleases in Human Adenocarcinoma. Von W. GUSCHLBAUER und F. E. HALLECK 164

Erzeugung von Magenkrebs durch Nitrosamide an Ratten. Von H. DRUCKREY, R. PREUSSMANN, D. SCHMÄHL und M. MÜLLER 165

Die Aktivierung und Freisetzung von Mitochondrienenzymen und die Permeabilität der Mitochondrienmembran. Von E. EGGER und S. RAPOPORT 165

Elektronenmikroskopische Untersuchung zur Frage der Bindegewebsentstehung im embryonalen Herzmuskelverband des Hundes. Von W. SCHULZE 166

Sind Desmosomen statische oder temporäre Zellverbindungen? Von G. PETRY, L. OVERBECK und W. VOGELL 166

Ovarial Teratoma Caused by Pathological Parthenogenesis in the Viviparous Cyprinodont Heterandria Formosa. Von A. STOLK 167

BESPRECHUNGEN

C. QUETSCH, Die zahlenmäßige Entwicklung des Hochschulbesuches in den letzten fünfzig Jahren. (Ref.: E. LAMLA) . 168

J. MCCONNELL, Quantum Particle Dynamics. (Ref.: H. STEINWEDEL) 168

K. MENDELSSOHN, Cryophysics. (Ref.: W. BUCKEL) 168

O. NEUBAUER, Bibliography of Cancer Produced by Pure Chemical Compounds. (Ref.: F. KRÖNING) 168

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83319) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Fotografische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

Praktikum der qualitativen Analyse

Von Professor Dr. S. Walter Souci,
Direktor der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München,
unter Mitwirkung von Professor Dr. Heinrich Thies,
Direktor der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Instituts für Pharmazie
und Lebensmittelchemie der Universität München

Sechste, völlig neu bearbeitete Auflage. (Die letzte Auflage erschien unter dem Titel „Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie", Teil 1)
Mit 4 Textabbildungen. X, 260 Seiten 8⁰. 1960. Steif geheftet DM 19,80

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

48. Jahrgang Heft 6 (Zweites Märzheft) 1961

Peter Pringsheim zum achtzigsten Geburtstag

Von Ernst Lamla, Göttingen

Am 19. März 1961 feiert der Physiker Peter Pringsheim seinen 80. Geburtstag. In München geboren, hat er das Wilhelms-Gymnasium in München besucht und in München studiert. 1906 wurde er dort zum Dr. phil. promoviert, und zwar auf Grund der bei Röntgen angefertigten Arbeit „Versuche über das Minimum-Potential von Spitzenentladungen und über den Einfluß erhöhter Temperaturen auf dasselbe". Es ist bemerkenswert, daß in ihr die Entdeckung des Spitzenzählers eigentlich schon vorweggenommen worden ist; aber weder Pringsheim selbst noch ein Experimentator vom Range Röntgens haben das bemerkt und weiter verfolgt. Nach kürzeren Aufenthalten in Göttingen und in Cambridge ging Pringsheim nach Berlin; hier war er kurze Zeit an der Handelshochschule, vom Herbst 1909 ab an dem damals von H. Rubens geleiteten I. Physikalischen Institut der Universität als Assistent tätig. Am Rubensschen Institut habe ich als Student ihn und zugleich auch Westphal, Pohl, James Franck und G. Hertz kennengelernt; sie alle waren damals Assistenten am Berliner Physikalischen Institut, und unter ihrer Leitung wurde im Praktikum gearbeitet.

Pohl und Pringsheim fanden sich bald zu Untersuchungen über den Photoeffekt der Alkalimetalle zusammen; bis zum Ausbruch des 1. Weltkrieges veröffentlichten sie gemeinsam 16 Arbeiten darüber. Insbesondere erkannten sie dabei die starke Steigerung der Ausbeute durch Vorbehandlung der Oberflächen mit Sauerstoff, Schwefel usw., die später bei der technischen Verwertung des Photoeffektes eine große Rolle spielte. 1914 erschien ihr Buch „Die lichtelektrischen Erscheinungen", das Elster und Geitel gewidmet war. In diese Zeit fällt auch eine Arbeit, die sehr wichtig ist, aber praktisch nie zitiert wird: 1912 gaben sie eine Methode an, um durch Aufdampfen der Metalle im Vakuum Metallspiegel von großer Vollkommenheit herzustellen, z. B. auch Spiegel aus Silber und Aluminium.

Beim Ausbruch des 1. Weltkrieges 1914 befand sich Pringsheim zum Besuch der Jahresversammlung der British Association in Australien; er hat die Kriegszeit dort hinter Stacheldraht verbracht. Nach der Rückkehr arbeitete er wieder in Berlin, und zwar vor allem über Fluoreszenz. 1920 habilitierte er sich; 1923 wurde er außerordentlicher, 1929 ordentlicher Professor. Schon während der langen Internierung in Australien hatte er im wesentlichen sein Standardwerk „Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie" verfaßt. Es erschien 1921, in 3. Auflage 1928. Das Buch erfreute sich bei den Fachkollegen großer Wertschätzung, insbesondere auch wegen seiner sorgfältigen kritischen Haltung und seines sehr umfangreichen Literaturverzeichnisses. (Die 1. Auflage zitiert außer Büchern und Handbuchbeiträgen 266, die 3. Auflage bereits 637 Zeitschriftenartikel.) Für Band 23 des „Handbuchs der Physik" schrieb Pringsheim 1926 das Kapitel „Anregung von Emission durch Einstrahlung".

Das Jahr 1933 beendete seine Tätigkeit in Deutschland. Er ging schon 1933 als Professeur agrégé nach Brüssel, 1941 nach Californien, später nach Chicago. Dort war er als Professor und vor allem als ständiger wissenschaftlicher Mitarbeiter am Argonne National Laboratory tätig. Sein obengenanntes Buch erschien 1949 unter dem Titel „Fluorescence and Phosphorescence" in englischer Sprache, gegenüber der 3. deutschen Auflage auf mehr als das Doppelte angewachsen; die Zahl der zitierten Zeitschriftenartikel betrug jetzt 1936 — das Anwachsen der Zahl zeigt, welche Bedeutung das Gebiet gewonnen hatte. In den letzten Jahren seiner Tätigkeit am Argonne-Laboratorium hat sich Pringsheim besonders mit Farbzentren in Alkalihalogeniden befaßt. Dabei ist ihm ein wesentlicher Fortschritt gelungen: er konnte zeigen, daß die Anwesenheit von Farbzentren eine Rückwirkung auf die Eigenabsorption des Grundmaterials hat. Dessen Absorptionsbanden (jetzt Exzitonenbanden genannt) waren von Hilsch und Pohl gefunden worden, und zwar an dünnen Salzschichten, die sie durch Verdampfung im Vakuum hergestellt hatten in bewußter Anlehnung an die obengenannte Arbeit über die Herstellung von Metallspiegeln.

Nachdem Pringsheim seines Alters wegen aus seiner Tätigkeit in Chicago ausgeschieden war, siedelte er nach Belgien über, dem Heimatland seiner Frau. Er lebt dort in Antwerpen, immer noch als Berater des Argonne-Laboratoriums tätig.

Chemische Beeinflussung des röntgeninduzierten Mutationsprozesses bei Drosophila*)

Von F. H. SOBELS, Leiden

Nachdem es H. J. MULLER [*33a*] im Jahre 1927 als erstem gelungen war, Mutationen mit Röntgenstrahlen auszulösen, wurde in den nachfolgenden Jahren die mutagene Wirkung der kurzwelligen Strahlung rein physikalisch gedeutet. Die große Rolle, welche die von TIMOFÉEFF-RESSOVSKY [*48*] und seinen Mitarbeitern in den dreißiger Jahren ausgearbeitete Treffertheorie dabei gespielt hat, ist genügend bekannt.

Infolge verschiedener Befunde in den letzten 15 Jahren ist es allmählich klar geworden, daß nicht nur die rein physikalische, ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlung für die Schädigung des genetischen Materials verantwortlich sein kann, sondern daß auch chemische Reaktionsprodukte der Strahlung in indirekter oder direkter Weise dabei beteiligt sind [*8a*], [*8b*], [*15*], [*18*], [*23*], [*46*], [*47*], [*49*], [*52*], [*53*] [1]). Strahlengenetik und chemische Mutationsforschung können daher nicht länger als scharf getrennte Sondergebiete betrachtet werden, vielmehr kann vielleicht auch mit chemischen Mitteln ein tieferer Einblick in die genetische Wirkung der Röntgenstrahlung erbracht werden.

Die Experimente, über die ich hier berichten möchte, wurden unternommen, um mehr Einsicht zu gewinnen in die chemischen Reaktionsstufen bei der Auflösung von „Punkt"-Mutationen und Chromosomenaberrationen durch Röntgenbestrahlung bei *Drosophila*. Das klassische Versuchstier der experimentellen Mutationsforschung, *Drosophila melanogaster*, bietet auch bei diesen Versuchen sehr bestimmte Vorteile. Erstens gibt es kaum anderes biologisches Material, wo man mit so verfeinerten genetischen Methoden sowohl Mutationen als auch Chromosomenaberrationen in quantitativer Weise nachweisen kann. Zweitens läßt sich bei *Drosophila* die Reaktionsbereitschaft auf die Einwirkung von Strahlen und Chemikalien und deren Interaktion in Zellstadien der Spermatogenese studieren, welche durch erhebliche Unterschiede in ihrer Strahlenempfindlichkeit ausgezeichnet sind.

Material und Methodik

Für die meisten Versuche wurden normale Männchen von einem Oregon-K-Wildstamm behandelt und dann mittels der Muller-5-Methode [2]) auf durch Bestrahlung induzierte Letalfaktoren im Geschlechtschromosom, dem sog. X-Chromosom, geprüft.

In bestimmten Versuchen wurden Tiere von MULLERs [*33c*] „Multipurpose"-Stämmen verwendet. Diese erlauben eine Prüfung auf induzierte Letalfaktoren und Translokationen bei der Nachkommenschaft derselben Männchen. Um Mutationsraten in einem Ring-X-Chromosom [3]) zu bestimmen, wurden X^{c2}yB-Männchen behandelt und mit Weibchen eines X-chromosomalen Inversionsstammes (y $sc^{8\,1}$ In 49 sc^8; bw; st p^p) nach einer von OSTER [*35c, b*] entwickelten Methode gekreuzt. Änderungen in der Strahlenempfindlichkeit der Testes wurden studiert durch wiederholte Kreuzung der behandelten Männchen mit drei frischen unbegatteten Weibchen nach bestimmten Intervallen. Die in dieser Weise entstehenden Bruten repräsentieren dann aufeinanderfolgende, zunehmend jüngere Stadien der Spermatogenese in den behandelten Testes. Das räumliche Muster der fortschreitenden Spermatogenese wird also in einem zeitlichen Muster auseinandergelegt [*7*]. In verschiedenen Experimenten wurde alle drei Tage bis 10 Tage nach der Behandlung ein Brutwechsel vorgenommen. Um Stadien mit maximaler Strahlenempfindlichkeit möglichst selektiv auslesen zu können, wurden in bestimmten Versuchen die Kreuzungsperioden kürzer gewählt.

In den ersten Experimenten wurden 0,008 M Kaliumcyanid bzw. 0,003 M Natriumazid, 0,033 M Formalin oder 0,0138 M Dihydroxydimethylperoxyd ins Abdomen injiziert, und zwar ungefähr 0,26 bis 0,28 mm^3 (Näheres über die Technik [*41d*], [*41e*], [*41g*]).

Bei der Behandlung mit Blausäure wurde das Gas durch die Reaktion von Schwefelsäure mit 1,25 bis 120 cm^3 einer 0,05%igen Kaliumcyanidlösung entwickelt und darauf bei konstantem Strom von etwa 100 cm^3/min über die Fliegen gezogen. Da Sauerstoffentzug die Empfindlichkeit für die toxischen Effekte des Blausäuregases stark erhöht, wurde die Konzentration der verwendeten KCN-Lösungen mit dem Sauerstoffdruck variiert. Bei Bestrahlung in Sauerstoff oder Stickstoff wurden die Fliegen vor der Bestrahlung während 30 min einem Gasstrom von 2 Liter pro min ausgesetzt. Um das Eindringen der Gase in die Fliegen zu fördern, wurde der Druck 4mal pro min um 0,1 At. geändert.

Der Stickstoff wurde reduziert mit „O_2-Multirapid" (Union-Apparate Baugesellschaft m.b.H., Karlsruhe). Einzelheiten über die benutzte Strahlenqualität und Dosisrate sind in den Unterschriften zu den Figuren aufgeführt.

Der Effekt der Vorbehandlung mit Cyanid im Zusammenhang mit Peroxydbildung

In früheren Experimenten hatten wir beobachtet, daß Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, sobald man es mit

*) Nach einem Vortrag an der Freien Universität Berlin am 22. Juli 1960.

[1]) Synthetische Prozesse des Zellmetabolismus können beim Zustandekommen der Strahlenschädigung ebenfalls eine Rolle spielen [*26a, b, c, d*], [*36*], [*37*].

[2]) Die Muller-5- oder Basc-Methode beruht darauf, daß von Weibchen, die in einem der beiden X-Chromosomen einen Letalfaktor führen, die Hälfte der Söhne sich nicht entwickelt. Durch Verwendung von geeigneten Markiergenen läßt sich die fehlende Mendelklasse leicht entdecken. Die bestrahlten rotäugigen Männchen werden dazu in Einzelzuchten mit Muller-5-Weibchen gekreuzt. Das X-Chromosom der Muller-5-Tiere trägt neben den Markiergenen w^a (white apricot) und B (Bar) zwei ausgedehnte Inversionen. Jede F_1-Tochter enthält daher ein X-Chromosom des bestrahlten Vaters und ein Muller-5-Chromosom der Mutter. Von diesen Tieren sind in der nächsten Generation (F_2) zweierlei Klassen von Männchen zu erwarten. Einerseits treten die vitalen Muller-5-Männchen auf, deren Augen hell aprikosenfarbig (w^a) und bandförmig (B) sind, andererseits die Männchen mit dem zu prüfenden X-Chromosom. Falls dieses Testchromosom eine induzierte Letalmutation enthält, fehlen die Männchen mit normal großen, roten Augen, was leicht festzustellen ist.

Zum eigentlichen Test werden deshalb die F_1-Töchter individuell weitergezüchtet, wobei die Anzahl der angestellten Zuchten der Anzahl der zu prüfenden X-Chromosomen des bestrahlten Vaters entspricht.

[3]) Bei einem ringförmigen X-Chromosom ist das distale Ende eines X-Chromsoms verbunden mit dem meist proximalen Ende eines anderen X-Chromosoms. Ring-Chromosomen können sich durch Chromosomenbrüche aus „attached" X-Chromsomen (eine Konfiguration, wobei die zwei X-Chromosomen zusammenhängen) bilden.

dem Inneren einer *Drosophila* in Berührung bringt. Dieses Resultat wurde als ein Hinweis für eine starke Katalase-Aktivität gedeutet ([*41a*]). Im Hinblick auf die Rolle, welche man Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd bei der biologischen Wirkung von Röntgenstrahlen zugeschrieben hat [*18*], [*47*], [*52*], [*53*], schien es uns deshalb von Interesse, den Einfluß einiger katalasehemmender Stoffe auf die von Röntgenstrahlen induzierten Mutationsraten zu studieren. Den Fliegen wurden dazu kurz vor einer Röntgenbestrahlung subletale Konzentrationen von Kaliumcyanid oder Natriumazid injiziert, welche an sich keinen mutationsauslösenden Effekt in *Drosophila* haben [*41b*], [*41d*], [*41j*]. Dabei zeigte sich, daß nach solcher Vorbehandlung die durch Bestrahlung induzierten Mutationsraten signifikant gesteigert waren, und zwar in dem Stadium der Spermatogenese, das die stärkste

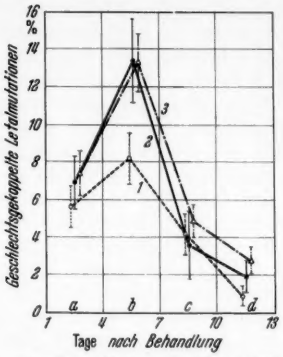


Fig. 1. Vorbehandlung mit Kaliumcyanid (0,008 M; Kurve *2*) oder Natriumazid (0,003 M; Kurve *3*) verursacht eine Steigerung der röntgeninduzierten Mutationsrate in Spermatiden (Brut b) (1525 r, 100 kV, 1 mm Al-Filter, 218 r/min). Kurve *1* Röntgenstrahlen (1525 r) allein

Empfindlichkeit für die mutagene Strahlenwirkung aufweist (Fig. 1, [*41b*], [*41d*]). Nach den Befunden von AUERBACH [*7*] und KHISHIN [*24*] sollte dieses sensible Stadium mit den Spermatiden, zwischen Meiose und gereiften Spermatozoen, übereinstimmen. Der radiosensitivierende Effekt von Cyanid läßt sich in verschiedener Weise deuten. Im folgenden möchte ich über die Experimente berichten, welche durchgeführt wurden, um zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten zu entscheiden.

Eine erste Möglichkeit scheint mir die Annahme, daß eine Zunahme des Gehalts an Wasserstoffsuperoxyd oder organischen Peroxyden in den vorbehandelten Zellen für die beobachtete Steigerung des Röntgeneffektes verantwortlich sein könnte, denn Cyanid und Azid haben gemein, daß sie die Fermente Cytochromoxydase und Katalase hemmen. Es wird angenommen, daß bei Hemmung der Cytochrome die Flavoproteinfermente mehr Wasserstoffsuperoxyd als normalerweise produzieren [*27*], [*52*]. Die gleichzeitige Hemmung der Katalase würde eine weitere Anhäufung des so entstandenen Peroxyds begünstigen.

Vorbehandlung mit 2-4-Dichlorphenol, einer Substanz mit spezifisch katalasehemmender Wirksamkeit, war ohne Effekt (SOBELS, unveröff.). Wegen der stark sterilisierenden Wirkung des Dichlorphenols konnten nur relativ niedrige Konzentrationen appliziert werden. Möglicherweise war deshalb die hemmende Wirkung zu gering, um einen Effekt durch Bestrahlung zu verursachen. Vorbehandlung mit einer starken Katalaselösung (1 % bei p_H 7), von der man auf Grund der obenerwähnten Erklärung vielleicht eine Herabsetzung der röntgeninduzierten Mutationsrate erwarten könnte, war ebenfalls ohne Wirkung (SOBELS, unveröff.).

In diesem Zusammenhang wäre es interessant, den Effekt von Kohlenmonoxyd, einem spezifischen Hemmstoff der Cytochromoxydase, auf die mutagene Strahlenwirkung zu betrachten. Verschiedene Autoren haben bei Bestrahlung in CO eine Zunahme der Translokationsraten bei *Drosophila virilis* beobachtet [*21*], [*44*], [*45*]. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit unseren Befunden über den fördernden Effekt des Cyanids auf die Häufigkeit der Translokationen, die wir durch eine Beeinflussung der Wiedervereinigung der Chromosomenbrüche erklärt haben (s. S. 152 und [*38h*], [*38i*], [*38l*]). Für rezessive geschlechtsgebundene letale Mutationen wurde durch OSTER [*35d*] kein Effekt einer Kohlenmonoxyd - Vorbehandlung in Spermatiden und reifen Spermatozoa beobachtet. Bei Anwendung von Überdruck fanden CHANG, WILSON und STONE [*12*] dagegen, daß 9 At. CO + 1 At. Luft in allen Stadien der Spermatogenese bedeutend weniger Mutationen induzieren als 10 At. Luft. Hinsichtlich der Erzeugung von dominanten und rezessiven letalen Faktoren und Translokationen wurde von FRITZ-NIGGLI [*17c*] ein Schutzeffekt des CO in den strahlenempfindlichen Spermatozyten (nach einer Bestrahlung von oh- und 4h-Puppen) beobachtet. Zusammenfassend können wir feststellen, daß die zum Teil entgegengesetzten Data keine eindeutige Schlußfolgerung über den Kohlenmonoxydeffekt erlauben.

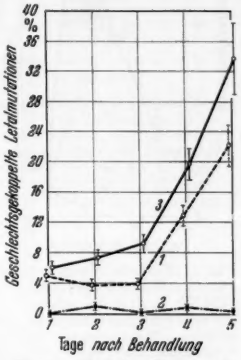


Fig. 2. Vorbehandlung mit Formaldehyd (0,033 M) fördert bei täglichem Brutwechsel die Häufigkeit der von Röntgenstrahlung induzierten Mutationsraten von der zweiten Brut an (1700 r, 100 kV, 1 mm Al-Filter, 244 r/min). Kurve *1* Röntgenstrahlen allein; *2* Formaldehyd allein; *3* Röntgenstrahlen + Formaldehyd

Der Effekt von Vorbehandlung mit Formalin und Dihydroxydimethylperoxyd

In folgenden Experimenten wurde der Effekt von Formalin auf die mutagene Wirkung von Röntgenstrahlen studiert, weil erstens nach den Befunden von STERN [*43*] dem Formaldehyd auch eine katalasehemmende Wirkung zukommt [1]) und weil zudem die Bildung von Peroxyden wahrscheinlich bei der Auslösung von Mutationen durch Formalin selber eine Rolle spielt [*23*], [*41e*], [*41f*], [*42*].

In Experimenten mit täglichem Brutwechsel [2]) wurde beobachtet, daß Vorbehandlung mit schwachen, submutagenen Konzentrationen von Formalin schon vom zweiten Tag an eine signifikante Steigerung der

[1]) VAN ARKEL [6] hat neuerdings keine Bestätigung für die katalasehemmende Wirkung des Formaldehyds finden können.

[2]) Das heißt: an fünf aufeinander folgenden Tagen nach der Behandlung wurden die Männchen mit je drei frischen Weibchen des Muller-5-Stammes versehen.

durch Röntgenstrahlen induzierten Mutationsraten hervorruft (Fig. 2, [41g]). Auf Grund der vorher erwähnten Eigenschaften des Formalins, d.h. Hemmung der Katalase und Mutationsauslösung über Peroxyde, scheint es daher, als ob diese Befunde eine weitere Bestätigung für die Hypothese geben, daß eine höhere Konzentration von Peroxyden in den bestrahlten Zellen die genetische Wirkung von Röntgenstrahlen erhöht.

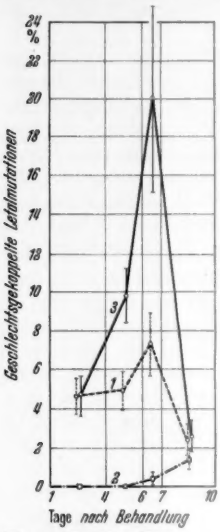


Fig. 3. Vorbehandlung mit Dihydroxydimethylperoxyd (DHMP, 0,0138 M) erhöht die von Röntgenstrahlen induzierte Mutationsrate in Zellstadien der Spermatogenese mit maximaler Strahlenempfindlichkeit (1511 r, 100 kV, 1 mm Al-Filter, 244 r/min). Kurve *1* Röntgenstrahlen allein; *2* DHMP allein; *3* DHMP + Röntgenstrahlen

Um zu untersuchen, ob vielleicht bei der Bestrahlung von Formalin stark mutagene Radikale gebildet werden, haben wir schwach mutagene Formalinlösungen unmittelbar nach einer in-vitro-Bestrahlung mit 2000 und 10000 r injiziert. Dabei wurde aber keine Zunahme der mutagenen Wirksamkeit durch die Bestrahlung beobachtet (SOBELS, unveröff.). Obschon diese negativen Ergebnisse für Radikale von kurzer Lebensdauer nicht aufschlußreich sind, scheint doch eine Wechselwirkung zwischen Formalin und Strahlung im Zellmilieu eine wahrscheinlichere Erklärung für den oben erwähnten, steigernden Effekt der Formalinvorbehandlung.

Hier ist zu erwähnen, daß VAN ARKEL [6] bei der Auslösung von acriflavinresistenten Mutationen bei *Aspergillus nidulans* durch Ultraviolett eine Steigerung der Mutationsrate sowohl bei Vor- als bei Nachbehandlung mit Cyanid, Azid und Formaldehyd beobachtet hat, während Vor- und Nachbehandlung mit Katalase eine Verringerung der U.V.-induzierten Mutationsraten verursachte. VAN ARKELs Befunde geben somit eine weitere Bestätigung für die Auffassung, daß bei der Mutationsauslösung durch Ultraviolett die Bildung von organischen Peroxyden eine Rolle zukommt [52]. Bei *Neurospora* wurde neuerdings gefunden, daß diese Effekte allel-spezifisch sind, d. h., die Rückmutationsrate eines adeninbedürftigen Allels wird durch die Kombination von Ultraviolett mit Formaldehyd stark erhöht, ähnlich dem Verhalten bei *Drosophila* (Formaldehyd und Röntgen) und *Aspergillus*, während die Rückmutationsrate eines inoistolbedürftigen Allels nicht verändert wird [32]. Diese Beobachtungen führen die Autoren zu der Hypothese, daß „Inositol"-Rückmutation durch direkten Effekt, Rückmutation des „adenin"-Allels jedoch durch indirekte, chemische Prozesse verursacht werden.

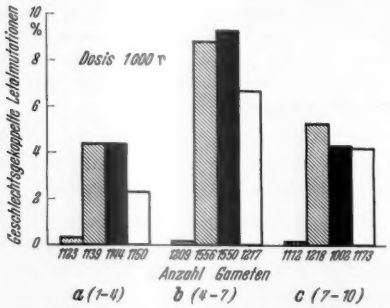


Fig. 4. Bei Vorbehandlung mit Blausäure und Bestrahlung in einer Sauerstoffatmosphäre hat Cyanid keinen Einfluß auf die von der Bestrahlung induzierten Mutationsraten. Im Vergleich zu der Strahlenempfindlichkeit in Luft ist bei Bestrahlung in Sauerstoff eine größere Zunahme in den Spermatozoen (Brut a) als in den Spermatiden (Brut b) zu beobachten. Punktiert: CN in O_2; schraffiert: Röntgenstrahlen in O_2; schwarz: CN + Röntgenstrahlen in O_2; leere Säulen: Röntgenstrahlen in Luft

Die Frage, ob eine höhere Konzentration von Peroxyden die genetische Wirkung von Röntgenbestrahlung verstärkt, wurde in direkter Weise studiert durch Vorbehandlung mit einem organischen Peroxyd [41e]. Das dazu verwendete Dihydroxydimethylperoxyd ($HO—CH_2—O—O—CH_2—OH$) hat selber auch mutagene Wirksamkeit [41c], [41e], und als Vorbehandlung wurde es deshalb in schwacher „submutagener Konzentration" verabreicht. Wie Fig. 3 zeigt, verursacht Vorbehandlung mit diesem Peroxyd ebenfalls eine signifikante Steigerung der röntgeninduzierten Mutationsrate in den Spermatiden. Bei einem Vergleich der Resultate nach einer Peroxyd-Vorbehandlung mit denjenigen nach einer Vorbehandlung mit Cyanid oder Azid (Fig. 1) tritt die auffallende Übereinstimmung der Wirkungen dieser verschiedenen Substanzen klar hervor. Die obenerwähnte Interpretation der Versuche mit Cyanid und Azid, daß nämlich eine gesteigerte Konzentration an Peroxyden die Chromosomen empfindlicher macht für die mutagene Wirkung der Röntgenstrahlung, scheint aber durch diese Beobachtungen (Vorbehandlung mit einem organischen Peroxyd) gestützt zu werden.

Der Effekt von Vorbehandlung mit Cyanid in Zusammenhang mit dem Sauerstoffdruck

Eine zweite Deutung der obenerwähnten Beobachtungen beruht auf der Annahme, daß durch die hemmende Wirkung des Cyanids auf die Zellatmung weniger O_2 veratmet wird und daß infolgedessen der Sauerstoffdruck und dadurch die Radiosensitivität in den vorbehandelten Zellen im Vergleich zu den Kontrollen gesteigert wird. Diese Hypothese wurde in der Weise geprüft, daß der Effekt einer Vorbehandlung mit Cyanid auf die Mutationsauslösung bei Bestrahlung in Sauerstoff und Stickstoff untersucht wurde [41j]. In Fig. 4 sind die Resultate von zwei Experimenten zusammengefaßt, wobei Cyanid und Strahlung in Sauerstoff verabreicht wurden.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Vorbehandlung und Bestrahlung in Sauerstoff Cyanid keinen steigernden Effekt hat auf die von Röntgenstrahlung in Sauerstoffatmosphäre induzierten Mutationsraten. Weiter läßt sich erkennen, daß, im Vergleich zu der Mutationsauslösung durch Bestrahlung in Luft, Bestrahlung in Sauerstoff relativ mehr Effekt hat bei reifen Spermatozoen als bei Spermatiden.

In Fig. 5 und 6 sind die Ergebnisse von zwei Experimenten in Stickstoff dargestellt. Die beiden Experimente unterscheiden sich darin, daß im ersten Falle (Fig. 5) die Tiere dem Blausäuregas in Luft aus-

gesetzt und anschließend in Stickstoff bestrahlt wurden, während im zweiten Falle (Fig. 6) auch die Blausäurebehandlung in Stickstoff vorgenommen wurde. In beiden Versuchen hat Vorbehandlung mit Cyanid zu einer signifikanten Steigerung der durch Bestrahlung in Stickstoff verursachten Mutationsrate geführt. Jedoch ist die Erhöhung der durch Strahlung induzierten Mutationsrate im ersten Experiment mehr ausgeprägt.

Weiter ist zu beobachten, daß, im Vergleich zu den durch Bestrahlung in Luft verursachten Mutationsraten, bei Bestrahlung in Stickstoff die Mutationsraten viel stärker herabgesetzt wurden in Spermatiden als in reifen Spermatozoen. Verglichen mit den Ergebnissen in normaler Atmosphäre ruft Bestrahlung in Stickstoff also genau das umgekehrte Bild hervor wie eine Bestrahlung in Sauerstoff.

In einer dritten Serie von Experimenten über Bestrahlung in Stickstoff wurde der Stickstoff sorgfältig gereinigt. Auch haben wir dabei Sorge getragen, daß während der Behandlung mit Cyangas die Fliegen nur reinem Stickstoff ohne Luftbeimengung ausgesetzt waren. Wie Fig. 7 zeigt, hat bei niedriger Strahlenintensität Vorbehandlung mit Cyan im Gegensatz zu den anderen beiden Stickstoff-Experimenten dann keinen Effekt mehr auf die Mutationsrate.

Die eben erwähnten Versuche machen in ihrem Zusammenhang klar, daß der Anhäufung von Sauerstoff durch Hemmung der Atmung bei der Deutung des Cyan-Effektes in Spermatiden eine wichtige Rolle zukommt, denn Vorbehandlung mit Cyan beeinflußt die Mutationsrate weder bei Bestrahlung in Sauerstoff noch in reiner Stickstoffatmosphäre. In nicht gereinigtem Stickstoff dagegen ruft Vorbehandlung mit Blausäure einen ausgeprägten Effekt hervor. Diese Beobachtung läßt sich dahin deuten, daß kleine Sauerstoffmengen, welche normalerweise veratmet werden, bei Hemmung der Atmung die Radiosensitivität beträchtlich erhöhen können.

Die Unterschiede, welche hinsichtlich des Cyanid-Effekts zwischen den in Fig. 5 und 6 dargestellten Experimenten beobachtet wurden, passen sich ebenfalls dieser Erklärung an, denn offenbar hat die wirksamere Stickstoffbehandlung in Experiment 2 zu einer Verminderung des Rest-Sauerstoffs geführt. Bei Verwendung von reinem Stickstoff dagegen (Fig. 7 links) wurden auch diese letzten Reste Sauerstoff sozusagen aus den Zellen gespült, und deshalb bleibt der Cyanid-Effekt aus.

Eine ähnliche Beobachtung wurde durch HALL et al. [22] an Tumorzellen nach Vorbehandlung mit Cyanid und Bestrahlung in Stickstoff gemacht. Unsere Befunde an *Drosophila* stimmen ebenfalls mit denjenigen von ALPER und HOWARD FLANDERS [5] an bestrahlten Bakterien und von KIHLMAN [25a], [25b] an *Vicia*-Wurzelspitzen überein. KIHLMAN hat gezeigt, daß nach Hemmung der Atmung durch Cyan oder Cupferron eine Bestrahlung bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen (2%) ebensoviele Chromosomenaberrationen hervorruft wie in reiner Sauerstoffatmosphäre ohne hemmende Substanzen. In reiner Stickstoffatmosphäre hat Vorbehandlung mit diesen Substanzen bei *Vicia* ebenfalls keinen Effekt.

Eine weitere Prüfung der eben erwähnten Erklärung wurde in der Weise vorgenommen, daß im selben Experiment der Effekt einer Vorbehandlung mit Cyanid auf die Strahlenempfindlichkeit in Luft mit demjenigen bei Bestrahlung in Sauerstoff verglichen wurde. Die Resultate (Fig. 8) stützen die Deutung, daß in Spermatiden Cyanid hauptsächlich durch Anhäufung von Sauerstoff wirkt.

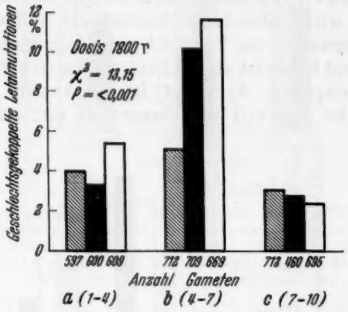


Fig. 5. Bei Vorbehandlung mit Blausäure in Luft und Bestrahlung in Stickstoff wird die Mutationsrate in Spermatiden (Brut b) im Vergleich zu derjenigen in Stickstoff stark erhöht. Verglichen mit den Mutationsraten in Luft, hat Sauerstoffentzug mehr Effekt auf die Strahlenempfindlichkeit in Spermatiden (Brut b) als in reifen Spermien (Brut a). Schraffiert: Röntgenstrahlen in N_2; schwarz: CN + Röntgenstrahlen in N_2; leere Säulen: Röntgenstrahlen in Luft

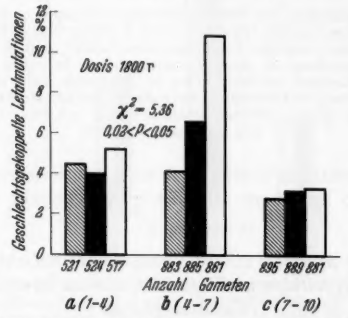


Fig. 6. Bei Vorbehandlung mit Blausäure in Stickstoff und Bestrahlung in Stickstoff ist die Mutationsrate in Spermatiden (Brut b) im Vergleich zu derjenigen in Stickstoff ebenfalls erhöht, jedoch weniger als in dem in Fig. 5 dargestellten Versuch. Schraffiert: Röntgenstrahlen in N_2; schwarz: CN + Röntgenstrahlen in N_2; leere Säulen: Röntgenstrahlen in Luft

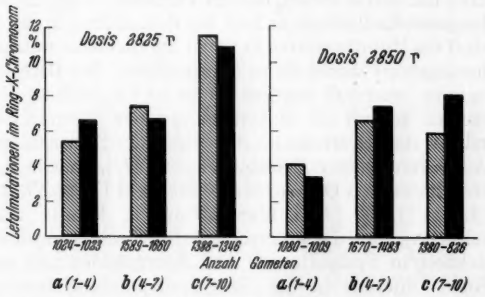


Fig. 7. Bei Cyanid-Vorbehandlung und Bestrahlung eines Ring-X-Chromosoms in reiner Stickstoffatmosphäre wird keine Steigerung der Mutationsrate beobachtet bei Anwendung einer niedrigen Dosisrate (links; 542 r/min; Dosis 2825 r). Bei hoher Dosisrate (rechts; 2646 r/min; Dosis 2850 r) dagegen führt die Vorbehandlung zu einer Erhöhung der Mutationsraten in den empfindlichen Stadien (s. S. 153). Schraffiert: Röntgenstrahlen in N_2 (rein); schwarz: CN + Röntgenstrahlen in N_2

Danach stellt sich die Frage, ob nun auch die Befunde mit dem organischen Peroxyd mit dieser Deutung übereinstimmen. GRAY *et al.* [19] haben den von uns in *Drosophila* beobachteten radiosensitivieren-

den Effekt des Peroxyds an Ascites-Tumorzellen bestätigen können. Weiter ergab sich bei diesen Versuchen, daß, wenn Katalase vorhanden ist, Sauerstoff sich aus dem Peroxyd entwickeln kann. Es wäre daher möglich, daß auch in *Drosophila*-Spermatiden das organische Peroxyd durch eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes wirkt, obwohl die beobachtete Steigerung der Mutationsraten im Vergleich zu denjenigen in Luft bedeutend höher ist als bei Bestrahlung in einer Sauerstoffatmosphäre. Alper [4] ist der Ansicht, daß das organische Peroxyd wie Sauerstoff mit ionisierten,

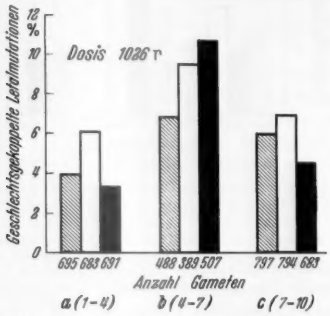


Fig. 8. Verglichen mit der Strahlenempfindlichkeit in Luft, verursacht in Spermatiden (Brut b) Cyanid-Vorbehandlung (Bestrahlung in Luft) eine Zunahme der Mutationshäufigkeit, ähnlich derjenigen nach Behandlung in Sauerstoffatmosphäre. In reifen Spermien (Brut a) dagegen ist Bestrahlung in Sauerstoff mehr effektiv als Vorbehandlung mit Blausäure. Schraffiert: Röntgenstrahlen in Luft; leere Säulen: Röntgenstrahlen in O_2; schwarz: CN + Röntgenstrahlen in Luft

stark reaktiven Treffer-Molekeln interferieren könnte und also an einem direkten Strahleneffekt beteiligt wäre.

Die unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit der Spermatiden und Spermatozoen in verschiedenen Gasatmosphären

In diesem Zusammenhang ist es angezeigt, auf die Befunde an reifen Spermatozoen und an den strahlenempfindlichen Spermatiden bei Bestrahlung in Luft, Sauerstoff und Stickstoff zurückzugreifen (Fig. 4, 5, 6). Hier hat sich erwiesen, daß im Vergleich zu der Strahlungsempfindlichkeit in Luft bei Bestrahlung in Stickstoff die Mutationsraten in reifen Spermatozoa weniger herabgesetzt waren als in Spermatiden. Bei Bestrahlung in Sauerstoff dagegen waren im Vergleich zu derjenigen in Luft die Mutationsraten der Spermatozoa relativ stärker erhöht als diejenigen der Spermatiden. Auf Grund dieser Beobachtungen [*41j*], welche mit Resultaten von Oster [*35b*], [*35c*] und Fritz-Niggli [*17a*], [*17b*], [*17c*] übereinstimmen, könnte man schließen, daß die unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit in Spermatozoen und Spermatiden nur auf einer Differenz in der Sauerstoffspannung beruht. Spermatozoen wären das relativ anoxische Studium und die Spermatiden ein Stadium, wo relativ viel Sauerstoff vorhanden ist. Jedoch ist zu erwähnen, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, bei Spermatozoen die Strahlenempfindlichkeit von Spermatiden in Sauerstoff bzw. Luft zu erreichen. Neue Versuche von Chang, Wilson und Stone [*12*] zeigen sogar, daß auch bei Bestrahlung in Sauerstoff mit 10 At. Überdruck die Mutationsraten der Spermatiden beträchtlich höher sind als die der reifen Spermien. Auf Grund dieser Befunde bin ich der Meinung, daß es Unterschiede im Chemismus der Zelle zwischen Spermatiden und Spermatozoen gibt, welche dem erstgenannten Stadium, falls Sauerstoff vorhanden ist, eine größere Reaktionsbereitschaft auf die mutagene Strahlenwirkung verleihen. Auch die Beobachtung, daß der steigernde Effekt des Cyanids und des Dihydroxydimethylperoxyds sich hauptsächlich auf Spermatiden beschränkt, wäre mit dieser Auffassung im Einklang, während die Verringerung der Mutationsraten in Spermatiden im Vergleich zu denjenigen der reifen Spermatozoen bei Bestrahlung in Stickstoff auf die größere Empfindlichkeit dieser Zellstadien für Sauerstoffentzug hinweist. Die Frage, ob mögliche Unterschiede in der Feinstruktur der Chromosomen [*14*], der Zusammensetzung der Proteine [*16*] oder in der Cytochromoxydase-Aktivität [*10*], [*38*], [*40*] zu der differentiellen Strahlenempfindlichkeit der Spermatiden und Spermatozoen beitragen, wurde schon eingehend von Oster [*35c*], [*35d*] und Alexander [*2*], [*3*] diskutiert; möglicherweise müssen auch Unterschiede im Wassergehalt der bestrahlten Zellen hierbei in Betracht gezogen werden.

Warum allerdings bei reifen Spermatozoen Bestrahlung in Sauerstoff im Vergleich zu der Strahlenempfindlichkeit in Luft mehr Effekt hat als Vorbehandlung mit Cyanid oder dem organischen Peroxyd, steht noch zur Diskussion. Infolgedessen möchte ich feststellen, daß, obschon nach den Vorbehandlungsexperimenten in Sauerstoff und Stickstoff dem Sauerstoff ein wichtiger Effekt bei der Steigerung der Strahlenempfindlichkeit durch Cyanid zukommt, sich im Augenblick nicht aussagen läßt, inwieweit vielleicht doch eine Bildung von Peroxyden oder Peroxyd-Radikalen dabei eine Rolle spielt.

Der Effekt von Cyanid-Nachbehandlung im Zusammenhang mit der Dosisleistung

Bisher haben wir uns auf die Bildung von Peroxyden durch Hemmung der Cytochrome und des Katalasefermentes im Metabolismus der Zellen beschränkt. Es wäre jedoch durchaus möglich, daß auch Peroxyde, welche durch die Bestrahlung im Zellmilieu gebildet werden, eine Rolle bei den beobachteten Effekten spielen. Es scheint jedoch ausgeschlossen, mit einer Vorbehandlung zwischen der möglichen radiosensitivierenden Wirkung von metabolen Peroxyden und den genetischen Effekten der durch die Bestrahlung selber hervorgerufenen Peroxyde zu unterscheiden. Die hierfür geeignete Methode ist eine Nachbehandlung. Wenn man annimmt, daß solche Produkte der Bestrahlung eine genügend lange Lebensdauer haben und daß Katalase bei deren Abbau wirksam ist, könnte man bei Nachbehandlung mit Cyanid eine Zunahme der Mutationsrate erwarten.

Die Resultate von fünf derartigen Experimenten sind in Fig. 9 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß in keinem der geprüften Stadien eine Nachbehandlung mit Cyanid die Mutationsrate in signifikanter Weise beeinflußt [*41h*], [*41i*], [*41k*], [*41l*]. Es scheint jedoch vor allem auf Grund der Experimente von Clark [*13b*] durchaus möglich, daß bei Anwendung von Strahlung sehr hoher Dosisrate, d.h. bei starker Konzentration der Ionisationen in kurzer Zeit, mehr mutagene Substanzen angehäuft werden könnten als bei schwacher Dosisleistung. Deshalb haben wir die

Nachbehandlung bei Bestrahlung von 2200 r pro Minute wiederholt.

Fig. 10 zeigt eine Zusammenfassung von sieben derartigen Experimenten. Es ist zu beobachten, daß im Gegensatz zu den Resultaten bei schwächerer Dosisleistung Cyanid die Rate der Letalfaktoren in den Spermatiden in signifikanter Weise erhöht hat [*41l*]. In reifen Spermatozoen und in den früheren Stadien der Spermatogenese wurde aber keine Zunahme in der nachbehandelten Gruppe beobachtet. Diese Modifikation der Mutationsrate durch Nachbehandlung soll im folgenden näher analysiert werden.

Erstens haben wir untersucht, ob in unseren Versuchen wie in denjenigen von CLARK [*13b*] eine höhere Dosisleistung an sich mehr genetische Effekte produziert als eine niedrige. In den eben erwähnten Versuchen war das nämlich nicht der Fall. Auch in einem Experiment, in dem bei gleichbleibender Dosis die genetischen Effekte einer Bestrahlung mit 4800 r/min mit denjenigen einer Bestrahlung bei 150 r/min verglichen wurden, haben wir keinen Dosisrateneffekt an sich und also keine Bestätigung von CLARKs Befunden beobachtet [*41l*].

Der Effekt von Nachbehandlung mit Cyanid auf der Translokationshäufigkeit

Wie wir vorher gesehen haben, steigert Nachbehandlung mit Cyanid die Rate der induzierten Letalfaktoren in Spermatiden bei Bestrahlung mit hoher Dosisleistung. Dabei ist aber zu beachten, daß Letalfaktoren eine heterogene Kategorie von genetischen Effekten darstellen. Nach MULLERs [*33d*] Klassifikation kann man unterscheiden zwischen 1. letalen Genmutationen; 2. kleinen Deletionen (Chromosomen-Stückausfall); 3. größeren Stückausfällen; 4. großen Chromosomenaberrationen wie Inversionen und Translokationen. Bei der letzten Gruppe werden die Gene umgelagert, so daß letale Positionseffekte auftreten können. Die ersten zwei Kategorien steigen proportional mit der Strahlendosis an. Die letzteren zwei (Chromosomenaberrationen) zeigen dagegen eine exponentielle Beziehung zur Dosis (Exponent 3/2). Da nun die Mutationsraten, welche in unseren Experimenten in Spermatiden beobachtet wurden, übereinstimmen mit Mutationsraten, die durch relativ hohe Dosen von 2000 bis 3000 r in Spermatozoen ausgelöst würden, wäre es möglich, daß diese Kategorie von letalen Effekten verhältnismäßig einen höheren Anteil am beobachteten Effekt hat. Deshalb stellt sich die Frage, ob vielleicht Cyanid diese Gruppe von Positionseffekt-Letalfaktoren spezifisch beeinflußt hat.

Wir haben diese Frage in Experimenten geprüft, bei denen die Wirkung einer Nachbehandlung zugleich (bei der Nachkommenschaft derselben behandelten Männchen) für induzierte Translokationen und Letalfaktoren studiert wurde. Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, daß Translokationen stets einen reziproken Stückaustausch darstellen und daß mit Hilfe von geeigneten Markiergenen auf dem zweiten und dritten Chromosom Translokationen sich genetisch nachweisen lassen. (Näheres über die Technik bei MULLER [*33b*], [*33c*], OSTER [*35c*], [*35d*], SOBELS [*41k*]).

Fig. 11 zeigt, daß bei Bestrahlung mit niedriger Dosisrate die Nachbehandlung mit Cyanid zu einer

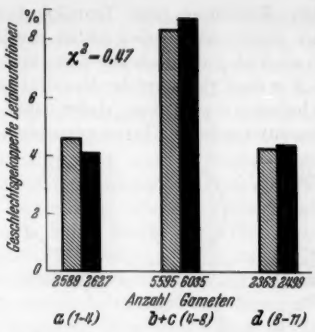


Fig. 9. Nachbehandlung mit Blausäure hat keinen Effekt auf die von der Strahlung induzierten Mutationsraten bei Bestrahlung mit niedriger Dosisrate (mittlere Dosis 1390 r, 100 kV, 1 mm Al-Filter, 590 oder 154 r/min). Schraffiert: Röntgenstrahlen; schwarz: Röntgenstrahlen + HCN-Nachbehandlung

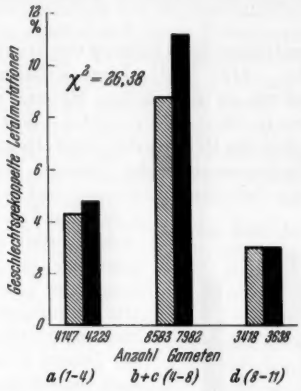


Fig. 10. Bei Bestrahlung mit hoher Dosisrate führt Nachbehandlung mit Blausäure zu einer signifikanten Erhöhung der Mutationsraten in Spermatiden (Bruten b und c). In reifen Spermien und jüngeren Stadien der Spermatogenese bleibt dieser Effekt aus (mittlere Dosis 1620 r, 100 kV, ohne Filter, 2200 r/min). Schraffiert: Röntgenstrahlen; schwarz: Röntgenstrahlen + HCN-Nachbehandlung

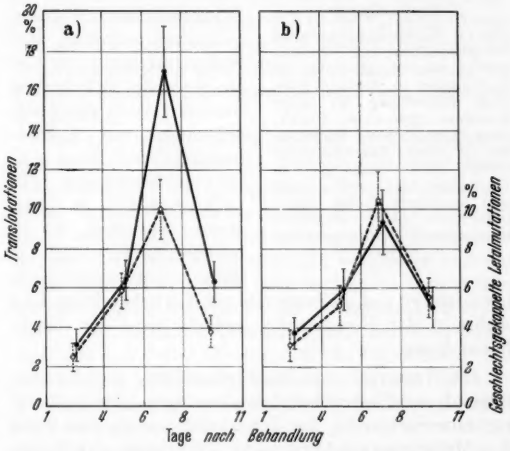


Fig. 11. Nach einer Bestrahlung mit niedriger Dosisrate führt eine Nachbehandlung mit Cyanid zu einer Zunahme der Translokationshäufigkeit in Spermatiden (a). Bei der Nachkommenschaft derselben Tiere jedoch ist die Rate der geschlechtsgekoppelten Letalmutationen (b) nicht von der Nachbehandlung beeinflußt (1280 r, 100 kV, 1 mm Al-Filter, 590 r/min). o---o Röntgenstrahlen; •—• dasselbe + HCN

signifikanten Erhöhung der Translokationsrate in Spermatiden führt; wie in den früher erwähnten Experimenten wird aber die Rate der Letalfaktoren nicht beeinflußt. Für die Erklärung der Resultate mit Translokationen haben wir postuliert, daß Cyanid die in den Spermatiden entstandenen Chromosomenbrüche länger

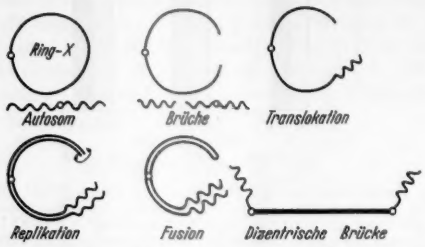


Fig. 12. Translokation (Stückaustausch) bei einem Ringchromosom führt nach der Replikation zu der Bildung einer dizentrischen Brücke; infolgedessen geht das translozierte Ringchromosom verloren

offenhält und dadurch die Bildung von Translokationen fördert [*41h*], [*41i*], [*41l*]. Diese Erklärung basiert auf den Arbeiten an pflanzlichem Material von WOLFF und LUIPPOLD [*50a*], [*50b*], [*50c*]. WOLFF konnte feststellen, daß die Heilung der durch Bestrahlung erzeugten Chromosomenbrüche, Energie benötigt. Da diese Energie bei der Zellatmung frei wird, haben Cyanid und andere Stoffe, welche die Zellatmung hemmen, eine Verzögerung der Heilung der strahleninduzierten Chromosomenbrüche zur Folge. Unsere Befunde stimmen mit denjenigen von ABRAHAMSON an Oocyten von *Drosophila* überein. ABRAHAMSON hat beobachtet, daß bei Fraktionierung der Dosis eine Pause in Stickstoff die Häufigkeit der Halbtranslokationen steigert, weil Sauerstoffentzug die Vereinigung der Brüche verhindert. Auch die Beobachtungen mit Kohlenmonoxyd von HAAS *et al.* [*21*] und STONE *et al.* [*44*], [*45*] lassen sich in dieser Weise verstehen. Es ist beachtenswert, daß in ihren Experimenten Kohlenmonoxyd nur wirksam war zur Vorbehandlung oder während der Bestrahlung, jedoch nicht zur Nachbehandlung.

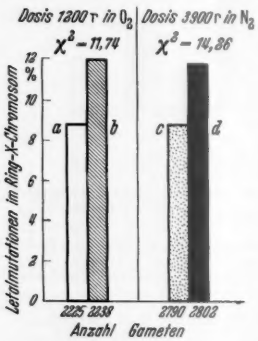


Fig. 13. Nachbehandlung eines Ringchromosoms mit Blausäure erhöht die Mutationsrate in Spermatiden in gleichem Maße nach Bestrahlung bei hoher Dosisrate (2240 r/min, 100 kV, ohne Filter) in einer Stickstoff- wie in einer Sauerstoffatmosphäre. Links: Dosis 1200 r in O_2; rechts: 3900 r in N_2. Leere und punktierte Säulen: Röntgenstrahlen allein; schraffiert und schwarz: Röntgenstrahlen + HCN

Die Tatsache, daß Nachbehandlung mit Cyanid, folgend auf Bestrahlung von niedriger Dosisleistung, nur eine Steigerung der Translokationsrate und nicht der Mutationsrate verursacht, berechtigt zur Folgerung, daß die Steigerung der Mutationsrate durch Cyanid, folgend auf Bestrahlung mit *höherer* Dosisleistung, nicht einer spezifischen Zunahme der Letalfaktoren, welche mit Chromosomenaberrationen zusammenhängen, zugeschrieben werden kann.

Der Effekt von Cyanid-Nachbehandlung bei Bestrahlung von einem Ringchromosom in Sauerstoff oder Stickstoff

Da eine Modifikation der strahleninduzierten Mutationsrate durch Nachbehandlung bisher noch nicht von anderen Autoren festgestellt wurde, haben wir diese letzte Frage noch mit einer anderen unabhängigen Methode nachgeprüft. Dazu wurde der Effekt der Nachbehandlung an einem Ringchromosom studiert. Es ist nämlich bekannt, daß ein Ringchromosom, welches bei einer Strukturänderung (Translokation) beteiligt ist, durch die Bildung eines dizentrischen Isochromosoms verloren geht (Fig. 12). Sogar die Restitution einzelner Chromosomenbrüche im Ringchromosom erhöht die Wahrscheinlichkeit für einen Verlust des Ringchromosoms, denn Verdrehung der Chromosomenbruchenden vor der Restitution führt entweder zu einem dizentrischen Ring von doppelter Größe oder zu ineinandergreifenden Ringen.

Gleichzeitig haben wir untersucht, ob die Bildung von Peroxyden für die beobachtete Steigerung der Mutationsrate durch Nachbehandlung verantwortlich sein könnte. Dazu wurden die Männchen mit einem Ringchromosom in einer Atmosphäre von Stickstoff oder von Sauerstoff bestrahlt. Da Bestrahlung nur in einer Sauerstoffatmosphäre [*39a*] Peroxyde bildet, läßt sich, falls Peroxyde für den Effekt der Nachbehandlung verantwortlich sind, keine Erhöhung der Mutationsrate bei Bestrahlung in Stickstoff erwarten.

Die Ergebnisse solcher Versuche für Stadien mit maximaler Strahlenempfindlichkeit sind in Fig. 13 dargestellt. Erstens ist zu beobachten, daß Cyanid, folgend auf Bestrahlung von hoher Dosisrate, auch in einem Ringchromosom die Häufigkeit der Letalmutationen erhöht. Dieser Befund bestätigt die Resultate der eben erwähnten Experimente, wobei der Effekt der Nachbehandlung simultan für Translokationen und letale Mutationen verfolgt wurde. Infolgedessen halten wir die Folgerung für berechtigt, daß es sich bei den von der Nachbehandlung beeinflußten Letalmutationen um Genmutationen oder höchstens um kleine Deletionen handelt.

Zweitens ist deutlich zu ersehen, daß bei Bestrahlung in Stickstoff Nachbehandlung mit Blausäure die Mutationsrate in gleichem Maße erhöht wie die Bestrahlung in Sauerstoff. Es ist zu beachten, daß Bestrahlung in Stickstoff denselben mutagenen Effekt verursacht bei einer Strahlendosis, welche etwa dreifach höher ist als bei Bestrahlung in Sauerstoff. Diese Differenz in der Strahlenempfindlichkeit bei Bestrahlung in Sauerstoff und Stickstoff stimmt mit den Befunden von verschiedenen Autoren an anderem biologischem Material überein [*4*], [*19*]. Sie zeigt, daß in unseren Versuchen Stickstoff an den Stellen der genetischen Strahlenwirkung effektiv vorhanden war.

Um zu prüfen, ob bei den Versuchen in Stickstoff vielleicht spurenweise vorhandener Sauerstoff für die Bildung von Peroxyden verantwortlich sein könnte, haben wir das Experiment in sauerstofffreiem, reinem Stickstoff wiederholt. Auch dann hat Cyanid die Mutationsrate in derselben Weise gesteigert wie in den eben erwähnten Versuchen [*41l*].

Deutung und Diskussion des Nachbehandlungs-Effektes

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß eine Hypothese, wonach durch die Bestrahlung gebildete Peroxyde bei dem Nachbehandlungseffekt von Cyanid eine Rolle spielen, durch diese Versuche nicht bestätigt wird. Zudem ist noch zu erwähnen, daß SCHOLES und WEISS [*39b*] in einer neueren Arbeit nachgewiesen haben, daß die durch Bestrahlung gebildeten Peroxyde nicht durch Katalase abgebaut werden, so daß auch bei Bestrahlung in Sauerstoff oder Luft die Bildung von Peroxyden keine Erklärung für den verstärkenden Effekt einer Cyanid-Nachbehandlung auf die Mutationsrate gibt.

Zur Erklärung wird angenommen, daß Blausäure einen Vorgang schädigt, der zur Ausbesserung des ursprünglichen Strahlenschadens führen kann. Tatsächlich weisen verschiedene neuere Untersuchungen darauf hin, daß, im Gegensatz zu unseren früheren Ansichten, der Mutationsprozeß zur Zeit der Bestrahlung noch nicht fixiert ist, sondern daß in bestimmten Zellstadien teilweise Wiederherstellung der Strahlenläsion möglich ist. CLARK [*13a*] hat bereits 1955 eine Herabsetzung der Mutationsraten in Spermatogonien bei Fraktionierung der Dosis beobachtet, obschon in seinen Experimenten eine Verschiebung der Mutationsraten in den aufeinanderfolgenden Brutperioden nicht ausgeschlossen werden kann. Fraktionierung einer niedrigen Totaldosis von 40 r auf Einzeldosen von 1 r mit Zwischenperioden von 45 sec verringert die Mutationsrate in Stadien, die eine Mischung von Spermatozoen und Spermatiden darstellen [*20*]. Eine Verringerung der Mutationsraten wurde von verschiedenen Autoren in reifen Spermien ebenfalls beobachtet, welche vor der Ejakulation eines Tages in den Testes blieben [*9*], [*29*], [*34*]. Die Beobachtungen der RUSSELS [*37*] an Mäusen und von OSTER, ZIMMERING und MULLER [*36*] an *Drosophila*, daß chronische Strahlung in Oocyten und gonialen Stadien weniger Mutationen induziert als akute Strahlung, machen einen Erholungsprozeß in metabolisch aktiven Zellen wahrscheinlich. KIMBALLS [*26*] Arbeiten an *Paramaecium* zeigen, daß Stoffwechselprozesse der Zelle bei dieser Heilung eine Rolle spielen.

Wir stellen uns vor, daß die Steigerung der Mutationsrate bei Nachbehandlung mit Cyanid durch Beeinflussung eines Erholungsmechanismus verursacht wird, der ohne Cyanid die primäre Strahlenschädigung zum Teil wiederherstellen kann. In Anbetracht der hemmenden Wirkung des Cyanids auf die Stoffwechselprozesse der Zelle könnten unsere Befunde dahin interpretiert werden, daß die Erholung von Änderungen, welche zu letalen Genmutationen führen können, mit den energetischen Vorgängen der Zellatmung zusammenhängt. Auf Grund der Beobachtung, daß bei Anwendung von Strahlendosen mit demselben mutagenen Effekt eine Nachbehandlung die Mutationsraten in Sauerstoff wie in Stickstoff in gleichem Maße erhöht, würde man schließen, daß Sauerstoff während der Bestrahlung für Schädigung der Erholungsprozesse nicht wesentlich ist. Falls Schädigung eines Erholungsprozesses die richtige Erklärung für den Effekt der Nachbehandlung ist, stehen unsere Befunde in dieser Hinsicht im Gegensatz zu den Auffassungen von LÜNING *et al.* [*28* bis *31*]. Auf Grund von Fraktionierungsexperimenten, bei denen ein Teil der Dosis in Stickstoff verabreicht wurde, ist LÜNING der Ansicht, daß Bestrahlung in Stickstoff ebensoviel primäre Schädigung hervorruft wie Bestrahlung in Luft, daß jedoch Bestrahlung mit 1080 r in Luft einen Erholungsprozeß schädigt, der bei Bestrahlung in Stickstoff für eine teilweise Ausbesserung der primären Strahlenläsion verantwortlich wäre. Unter Verwendung von Sauerstoff statt Luft (wie in LÜNINGS Experimenten) für eine der beiden Fraktionen haben WOLFF und LINDSLEY [*51*] neuerdings LÜNINGS Versuche nachgeprüft. Dabei wurde keine Bestätigung für seine Hypothese eines strahlenempfindlichen Erholungssystems in reifen Spermatozoen gefunden, sondern die Autoren halten es für wahrscheinlicher, daß Sauerstoff das Ausmaß der primären Strahlenschäden bestimmt.

Es ist im Augenblick nicht zu sagen, warum die fördernde Wirkung einer Nachbehandlung mit Blausäure sich auf Spermatiden beschränkt. Es wäre möglich, daß, wie von BORSTEL [*11*] kürzlich für Letalität in Zellen mit großer Strahlenempfindlichkeit bei *Habrobracon* postuliert hat, die Spermatiden durch eine größere Empfindlichkeit ihres Erholungssystems gekennzeichnet sind. In dieser Hinsicht möchte ich auf die Übereinstimmung zwischen Erholung von Strahlenläsionen, die zu Mutationen führen können, und dem von WOLFF und LUIPPOLD [*50a*], [*50b*] entdeckten System für die Wiedervereinigung der Chromosomenbrüche hinweisen. Bei *Drosophila* scheint Wiedervereinigung nur in Spermatiden vorzukommen und nicht in Spermatozoen [*33b*, *35a*][1]). Unsere Befunde über die Zunahme der Translokationshäufigkeit bei Nachbehandlung mit Cyanid haben ebenfalls gezeigt, daß die Wiedervereinigung nur in Spermatiden zu beeinflussen ist. *Möglicherweise hängt die größere Radiosensitivität von Spermatiden bei Anwesenheit von Sauerstoff gleichfalls mit dem Erholungssystem für Chromosomenbrüche und letale Mutationen zusammen.*

Die Tatsache, daß Nachbehandlung die Mutationsrate nur erhöht bei Anwendung von hoher Dosisleistung, könnte verschiedene Ursachen haben. Bestrahlung bei hoher Dosisleistung ist erstens verschieden von Bestrahlung bei niedriger Dosisleistung durch die Zeit, welche benötigt wird, um die Strahlung anzuwenden. Es wäre denkbar, daß es ein kritisches Intervall für die Erholung oder die Beeinflußbarkeit der Erholungsprozesse gibt [*26a—d*]. Experimente zur Prüfung dieser Frage waren bis jetzt noch nicht aufschlußreich.

Zweitens besteht die Möglichkeit, daß Bestrahlung mit höherer Dosisrate die Erholungsprozesse spezifisch beeinflußt und infolgedessen für eine Blausäurebehandlung empfindlicher macht. Diese letztere Hypothese wurde durch *Vorbehandlung* mit Blausäure in reinem Stickstoff bei Anwendung von hoher und niedriger Dosisrate geprüft. Wie vorher erwähnt wurde, hat unter diesen Umständen die Vorbehandlung keinen Effekt bei niedriger Dosisrate, weil der Rest-Sauerstoff aus den Zellen eliminiert wird (Fig. 7 links). Bei Bestrahlung mit hoher Dosisrate dagegen führt die Vorbehandlung zu einer Erhöhung der Mutationsrate in Spermatiden (Fig. 7, rechts). Es scheint daher, daß bei Anwendung von Bestrahlung hoher Dosisrate Cyanid die Erholung spezifisch beeinflußt. Daraus könnte man schließen, daß die Zunahme der Mutations-

[1]) *Bei der Korrektur eingetragen:* A. CATSCH und G. RADU [Naturwissenschaften 31, 368 (1943)] haben zum ersten Mal Angaben über die Restitution strahleninduzierter Chromosomenbrüche in Spermatiden veröffentlicht.

häufigkeit infolge Nachbehandlung ebenfalls aus einer größeren Empfindlichkeit der Erholungsprozesse für Cyanid bei höherer Dosisrate hervorgeht. Eine definitive Aussage darüber, ob der Effekt einer Nachbehandlung nur mit der Dosisrate an sich oder vielleicht doch auch mit einem Zeitfaktor zusammenhängt, scheint mir aber im Augenblick noch nicht berechtigt.

Zusammenfassung

1. Vorbehandlung mit Cyanid erhöht die durch Röntgenbestrahlung induzierte Mutationsrate. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt in Spermatiden als in reifen Spermatozoen. Dieselbe Beobachtung wurde nach Vorbehandlung mit Formaldehyd und Dihydroxydimethylperoxyd gemacht. Die Verstärkung des Strahleneffektes durch Cyanid läßt sich am besten als Folge einer Vermehrung des Sauerstoffes deuten, obwohl die Bildung von Peroxyden nicht ausgeschlossen werden kann.

2. Die größere Strahlenempfindlichkeit der Spermatiden im Vergleich zu den reifen Spermien wird Unterschieden im Chemismus der Zelle zugeschrieben, welche den Spermatiden, falls Sauerstoff vorhanden ist, eine größere Reaktionsbereitschaft auf die mutagene Strahlenwirkung verleihen. In dieser Hinsicht besteht möglicherweise ein Zusammenhang mit dem Erholungssystem für Chromosomenbrüche und letale Mutationen.

3. Nachbehandlung mit Blausäure führt zu einer Erhöhung der Mutationsrate in Spermatiden, die Röntgenstrahlen von hoher Dosisrate ausgesetzt waren. Nach Bestrahlung bei niedriger Dosisrate bleibt dieses Resultat aus. Stärkere mutagene Wirksamkeit der hohen Dosisrate wurde ohne Blausäure nicht beobachtet.

4. Unabhängig von der Dosisrate der Strahlenbehandlung erhöht Nachbehandlung mit Cyanid die Häufigkeit der in den Spermatiden entstandenen Translokationen. Es wird angenommen, daß Blausäure die in den Spermatiden entstandenen Chromosomenbrüche länger offen hält und dadurch die Bildung von Translokationen fördert.

5. Diese Tatsache sowie der Befund, daß Nachbehandlung mit Blausäure die Häufigkeit der Letalmutationen auch dann erhöht, wenn ein Ringchromosom behandelt wird, wird dahin gedeutet, daß es sich bei den von der Nachbehandlung beeinflußten Letalmutationen um Genmutationen, vielleicht auch um kleine Chromosomenstückausfälle handelt.

6. Nachbehandlung mit Blausäure erhöht die Mutationsrate in gleichem Maße nach Bestrahlung bei hoher Dosisrate in Sauerstoff oder Stickstoff. Dieser Befund macht es unwahrscheinlich, daß durch die Bestrahlung gebildete Peroxyde den Effekt der Nachbehandlung verursachten.

7. Zur Erklärung wurde angenommen, daß Blausäure einen Vorgang schädigt, der zur Ausbesserung des ursprünglichen Strahlenschadens führen kann. Erholung von Läsionen, die zu Letalmutationen führen, ist ein Stoffwechselvorgang, der möglicherweise Energie der Zellatmung erfordert. Das Vorhandensein von Sauerstoff während der Bestrahlung scheint nicht wesentlich zu sein für Schädigung dieser Erholungsprozesse.

8. Obwohl experimentelle Befunde darauf hinweisen, daß Bestrahlung bei hoher Dosisrate die Erholungsprozesse für eine Blausäurebehandlung empfindlicher macht, läßt sich noch nicht definitiv entscheiden, ob der Effekt einer Nachbehandlung vielleicht doch auch mit einem Zeitfaktor zusammenhängt.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit Unterstützung der *Gesundheitsorganisation T.N.O.* und zum Teil im Genetischen Institut der Reichsuniversität Utrecht (Direktor: Prof. Dr. C. L. RÜMKE) ausgeführt. Frau Dr. CHARLOTTE AUERBACH, F.R.S. und Herrn Professor Dr. H. J. GLOOR danke ich herzlich für ihre kritischen Ratschläge bei der Zusammenstellung des Manuskriptes. Herrn Professor Dr. H. LÜERS bin ich zu großem Dank für die Einladung zu einer Gastvorlesung an der Freien Universität Berlin verpflichtet, die diese Übersichtsarbeit veranlaßte. Fräulein C. BENNEMA, Fräulein M. A. H. LOMMERSE und Fräulein E. J. TUINSTRA möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfe bei den arbeitsintensiven Mutationsversuchen danken.

Literatur

[1] ABRAHAMSON, S.: Genetics **44**, 173 (1959). — [2] ALEXANDER, M. L.: Proc. Nat. Acad. Sci. **44**, 1217 (1958). — [3] ALEXANDER, M. L., u. W. S. STONE: Proc. Nat. Acad. Sci. **41**, 1046 (1955). — [4] ALPER, T.: Les Peroxydes en Radiobiologie, edit. R. LATARJET, p. 131. Paris: Masson et Cie. 1957. — [5] ALPER, T., u. P. HOWARD FLANDERS: Nature [London] **178**, 978 (1956). — [6] ARKEL, G. A. VAN: Diss. Utrecht 1958. — [7] AUERBACH, C.: Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre **86**, 113 (1954). — [8] AUERBACH, C., u. J. M. ROBSON: a) Report to the Ministry of Supply, W 3979 (1942). — b) Nature [London] **157**, 302 (1946). — [9] BAKER, W. K., u. E. S. v. HALLE: Proc. Nat. Acad. Sci. **39**, 152 (1953). — [10] BODENSTEIN, D., u. B. SACKTOR: Science **116**, 299 (1952). — [11] BORSTEL, R. W. v.: Proc. 3rd. Int. Congr. Photobiol., Kopenhagen (im Druck). — [12] CHANG, T. H., F. D. WILSON u. W. S. STONE: Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 1397 (1959). — [13] CLARK, A. M.: a) Amer. Naturalist **89**, 179 (1955). — b) Nature [London] **117**, 787 (1956). — [14] DASS, C. M. S., u. H. RIS: J. biophys. biochem. Cytol. **4**, 129 (1958). — [15] DICKEY, F. H., G. H. CLELAND u. C. LOTZ: Proc. Nat. Acad. Sci. **35**, 581 (1949). — [16] FELIX, K., H. FISCHER u. A. KREKELS: Progr. Biophysics **6** (1956). — [17] FRITZ-NIGGLI, H.: a) Naturwissenschaften **45**, 557 (1958). — b) Radiat. Res. **9**, 117 (1959. — c) Strahlentherapie **109**, 402 (1959). — [18] GILES, N. W.: In: Symp. on radiobiol., p. 267. New York: John Wiley and Sons 1952. — [19] GRAY, L. H., H. B. CHASE, E. E. DESCHNER, J. W. HUNT u. O. C. A. SCOTT: Proc. 2nd. U.N. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva **22**, 413 (1958). — [20] GUYENOT, E., L. THELIN u. V. KIORTSIS: Arch. Klaus-Stift. Vererb.-Forsch. **34**, 256 (1959). — [21] HAAS, F. L., E. DUDGEON, F. E. CLAYTON u. W. S. STONE: Genetics **39**, 453 (1954). — [22] HALL, V., K. HAMILTON u. A. M. BRUES: Cancer Res. **12**, 268 (1952). — [23] JENSEN, K. A., I. KIRK, G. KØLMARK u. M. WESTERGAARD: Cold Spring Harbor. Symp. quant. Biol. **16**, 245 (1951). — [24] KHISHIN, A. F.: Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre **87**, 97 (1955). — [25] KIHLMAN, B. A.: a) Nature [London] **182**, 730 (1958). — b) J. biophys. biochem. Cytol. **5**, 481 (1959). — [26] KIMBALL, R. F., N. GAITHER u. S. M. WILSON: a) Genetics **42**, 661 (1957). — b) Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 833 (1959). — c) Genetics **44**, 520 (1959). — d) Radiat. Res. **10**, 490 (1959). — [27] KING, E. D., H. A. SCHNEIDERMAN u. K. SAX: Proc. Nat. Acad. Sci. **38**, 34 (1952). — [28] LÜNING, K. G.: Proc. 2nd. U.N. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva **22**, 333 (1958). — [29] LÜNING, K. G., u. B. HANNERZ: Hereditas [Lund] **43**, 549 (1957). — [30] LÜNING, K. G., u. A. HENZE: Hereditas [Lund] **43**, 571 (1957). — [31] LÜNING, K. G., u. J. SÖDERSTRÖM: Hereditas [Lund] **43**, 563 (1957). — [32] MALLING, H., H. MILTENBURGER, M. WESTERGAARD u. K. G. ZIMMER: Int. J. Radiat. Biol. **1**, 328 (1959). — [33] MULLER, H. J.: a) Science **66**, 84 (1927). — b) J. Genet. **40**, 1 (1940). — c) Drosophila Inform. Serv. **28**, 144 (1954). — d) Radiation Biology vol. I, p. 475 edit. A. HOLLAENDER. New York: McGraw-Hill Book 1954. — [34] NORDBACK, K., u. C. AUERBACH: Advances in Radiobiol., edit. G. C. DE HEVESEY, A. G. FORSBERG and J. D. ABBAT, p. 481. Edinburgh: Oliver & Boyd — [35] OSTER, I. I.: a) Genetics **40**, 692 (1955). — b) Rec. Genet. Soc. Amer. **26**, 387 (1957). — c) Genen u. Phaenen

3, 53 (1958). — d) Radiation Biology, Proc. 2nd. Australasian Conf. Radiat. Biol., p. 253, edit. J. H. MARTIN. London: Butterworths Scientif. Publ. 1959. — [36] OSTER, I. I., S. ZIMMERING u. H. J. MULLER: Science 130, 1423 (1959). — [37] RUSSELL, W. L., L. B. RUSSELL, u. E. M. KELLY: Science 19, 1546 (1958). — [38] SCHNEIDERMAN, H. A., M. KETCHEL u. C. M. WILLIAMS: Biol. Bull. 105, 188 (1953). — [39] SCHOLES, G., u. J. WEISS: a) Radiat. Res., Suppl. 1, 177 (1959). — b) Nature [London] 185, 305 (1960). — [40] SHAPPIRO, D. G., u. C. M. WILLIAMS: Proc. Roy. Soc. B 147, 218 (1957). — [41] SOBELS, F. H.: a) Amer. Naturalist 88, 109 (1954). — b) Proc. 1st. Int. Photobiol. Congr., Amsterdam, 332 (1954). — c) Drosophila Inform. Serv. 28, 156 (1954). — d) Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre 86, 399 (1955). — e) Nature [London] 177, 979 (1956). — f) Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre 87, 743 (1956). — g) Experientia [Basel] 12, 318 (1956). — h) Advances in Radiobiol., edit. G. C. DE HEVESEY A. G., FORSSBERG and J. D. ABBAT, p. 449. Edinburgh: Oliver & Boyd 1957. — i) Les Peroxydes en Radiobiologie, edit. R. LATARJET, p. 73. Paris: Masson & Cie. 1958. — j) Drosophila Inform. Serv. 32, 159 (1958). — k) Radiat. Res. 9, 186 (1958). — l) Int. J. Rad. Biol. 2, 68 (1960). — [42] SOBELS, F. H., u. J. W. I. M. SIMONS: Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre 87, 735 (1956). — [43] STERN, K. G.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 209, 176 (1932). — [44] STONE, W. S.: Mutations, Brookhaven Symp. Biol. 8, 171 (1956). — [45] STONE, W. S., F. HAAS, M. L. ALEXANDER u. E. E. CLAYTON: Univ. Texas Publ. 5422, 244 (1954). — [46] STONE, W. S., O. WYSS u. F. HAAS: Proc. Nat. Acad. Sci. 33, 59 (1947). — [47] THODAY, J. M., u. J. READ: Nature [London] 160, 608 (1947). — [48] TIMOFÉEFF-RESSOVSKY, N. W.: Experimentelle Mutationsforschung in der Vererbungslehre. Beeinflussung der Erbanlagen durch Strahlung und andere Faktoren. Dresden: Theodor Steinkopf 1937. — [49] WESTERGAARD, M.: Experientia [Basel] 13, 224 (1957). — [50] WOLFF, S., u. H. E. LUIPPOLD: a) Science 122, 231 (1955). — b) Progress in Radiobiol., edit. J. S. MITCHELL, B. E. HOLMES u. C. L. SMITH, p. 217. Edinburgh: Oliver & Boyd: 1956. — c) Genetics 43, 493 (1958). — [51] WOLFF, S., u. D. L. LINDSLEY: Genetics 45, 939 (1960). — [52] WYSS, O., J. B. CLARK, F. HAAS u. W. S. STONE: J. BACTERIOL. 56, 51 (1948). — [53] WYSS, O., W. S. STONE u. J. B. CLARK: J. Bacteriol. 54, 767 (1947).

Leiden (Holland), Laboratorium für Strahlengenetik der Reichsuniversität, Wassenaarseweg 62

Eingegangen am 10. September 1960

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Weitere Messungen zur langlebigen Radioaktivität des Luftstaubes im Raum von Wien und auf dem Jungfraujoch

Seit April 1958 werden von uns Messungen der Radioaktivität des Luftstaubes sowie β- und γ-Strahlenanalysen der im Staub vorhandenen radioaktiven Spaltprodukte ausgeführt. Dazu wird der Luftstaub mittels eines Staubprobensammlers auf Faserfiltern angereichert, nach Abklingen der kurzlebigen (natürlichen) Aktivität die langlebige β-Aktivität mittels eines Glockenzählers gemessen und die Strahlenanalysen mit einem Einkanalszintillationsspektrometer durchgeführt. Die Meßergebnisse aus dem Raum von Wien (Stadtzentrum, Stadtrand) sowie von höheren Luftschichten (Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoch, Schweiz 3500 m) bis Ende März 1960 wurden veröffentlicht[1]),[2]). Im folgenden sollen die Meßergebnisse für den Zeitraum vom 1. März 1960 bis 30. November 1960 für die Meßstellen Wien-Leopoldsberg und Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoch mitgeteilt werden.

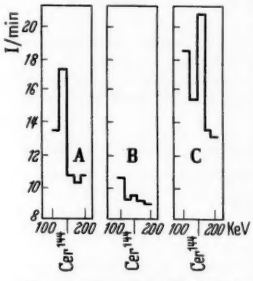


Fig. 1A—C. γ-Szintillationsspektren im Bereich zwischen 100 und 200 keV (erhalten mit 20 keV-Kanal und Impulszahlen von mehreren Tausend pro Kanal). A Staubprobe, gesammelt Aug. 1959, analysiert Okt. 1959. B Staubprobe, ges. Aug. 60, anal. Okt. 60. C Staubprobe, ges. Mai 59, anal. Okt. 60

Es ergaben sich für Wien (19 Proben) und ebenso für das Jungfraujoch (16 Proben) nach Abklingen der kurzlebigen Aktivität β-Aktivitäten von 10^{-13} μCurie/cm^3 Luft. Wir konnten in diesem Beobachtungszeitraum feststellen, daß die französischen Kernwaffenversuche in der Sahara sowohl in Wien als auch in den höheren Luftschichten des Jungfraujoches keine Erhöhung der Aktivität mit sich brachten und daß auch weiterhin die Aktivität in tiefen und höheren Lagen gleich ist und auf weniger als ein Zehntel der Aktivitäten, die nach den Kernwaffenversuchen festgestellt wurden, abgesunken ist. Unsere Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit den dauernd durchgeführten Messungen der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik in Wien[3]).

Eine Strahlenanalyse zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung dieser schwachen Aktivität des Staubes ist wegen der geringen Impulszahlen sehr schwierig und in biologischer Hinsicht wohl auch kaum notwendig. Wir haben daher in der letzten Zeit Strahlenanalysen nur so weit durchgeführt, wie sie ein Bild über das Ausscheiden des radioaktiven Aerosols aus der Atmosphäre geben. Dazu haben wir sowohl im Sommer 1959 als auch im Sommer 1960 zum Zwecke der Anreicherung des radioaktiven Aerosols auf dem Jungfraujoch durch mehrere Tage hindurch einige 100 m^3 Luft durch je ein Filter gesaugt (was bei dem geringen Staubgehalt in der Höhe gut möglich ist) und im Bereich des langlebigsten γ-Strahlers des radioaktiven Aerosols, des Cer^{144} (Halbwertszeit 275 d, Strahlenenergie 145 keV) im γ-Szintillationsspektrometer gemessen. Es zeigte sich dabei, daß im Sommer 1959 Cer^{144} noch eindeutig nachweisbar war (Fig. 1A), während im Sommer 1960 Cer^{144} nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte (Fig. 1B). Da zahlreiche Versuche zeigten, daß die Aktivität verschiedener Proben zeitlich und örtlich wenig schwankt, kann das Ergebnis wohl dahin gedeutet werden, daß das Ausscheiden des radioaktiven Staubes aus der Atmosphäre bereits 2 Jahre nach Beendigung der Kernwaffenversuche vollendet ist. Daß es sich tatsächlich um ein Ausscheiden der radioaktiven Substanzen handelt und nicht lediglich um ein Abklingen der Radioaktivität von noch in der Atmosphäre vorhandenen Substanzen geht daraus hervor, daß auf Filtern mit Luftstaub aus der Periode starker langlebiger Aktivität (Mai 1959) auch noch jetzt Cer^{144} deutlich nachweisbar ist (Fig. 1C).

Institut für Physik der Tierärztlichen Hochschule, Wien (Ein Teil der Messungen wurde in der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch ausgeführt)

GERTRUD KECK

Eingegangen am 12. Dezember 1960

[1]) HAUER, F., u. G. KECK: a) Naturwissenschaften 24, 627 (1958); b) Strahlenschutz 12 (1959). — [2]) KECK, G.: S.-B. öst.Akad. Wiss. (im Druck). — [3]) Zentralanstalt für Meterologie und Geodynamik, Wien-Hohe Warte: Messungen der Radioaktivität der Luft in Bodennähe (erscheint monatlich).

Abscheidung trägerfreier radioaktiver Atomarten unter Anwendung einer elektrochromatographischen Methode

Aus neueren, in diesem Institut durchgeführten Untersuchungen in Verbindung mit der Elektrolyse radioaktiver Stoffe[1]) ergab sich, daß die Methode der Elektrolyse in vielen Fällen erfolgreich zur Abscheidung trägerfreier radioaktiver Isotope herangezogen werden kann. Insbesondere die von L. IMRE entwickelte Methode *asymmetrischer* Elektrodensysteme bedeutet einen wesentlichen Fortschritt in der theoretischen Erforschung und praktischen Verwertung der Elektrolyse extrem verdünnter Lösungen. Auf Grund solcher grundsätzlicher Untersuchungen haben wir ein mit Elektrolyse verbundenes kolonnenchromatographisches Verfahren zur Absonderung trägerfreier radioaktiver Atomarten ausgearbeitet.

Das Wesentliche unseres Verfahrens kann etwa folgendermaßen beschrieben werden: In den elektrolysierenden Stromkreis schaltet man eine Platinpulverkolonne (eingefüllt in ein unten mit Hahn abgeschlossenes Glasrohr von 5 mm Durch-

messer und 15 cm Länge) als Kathode bzw. als Anode ein (als Anode bzw. Kathode aber eine Platinnadel) je nachdem, ob man die bezügliche Atomart kathodisch oder anodisch absondern will. Unter Anwendung einer bestimmten Klemmspannung läßt man die Lösung, die die abzuscheidenden radioaktiven Atomarten enthält, nun durch die Platinpulverkolonne fließen; hierbei fallen an ihr die entsprechenden radioaktiven Atomarten elektrolytisch aus. Mit Hilfe einer geeigneten Flüssigkeit löst man dann die einzelnen radioaktiven Atomarten — voneinander getrennt — von der Platinpulverkolonne ab.

Unter Anwendung dieser Methode haben wir die radioaktive Atomart $^{90}_{39}$Y von ihrem Mutterelement $^{90}_{38}$Sr, die radioaktive Atomart $^{140}_{57}$La vom $^{140}_{56}$Ba usw. getrennt.

Auch für die Abscheidung solcher Atomarten, die zu elektrolytischen Redoxprozessen geneigt sind, kann die Methode angewandt werden, sofern sich die betreffenden Atomarten als Oxyde oder Peroxyde an der Anode abscheiden. Zur Absonderung solcher Atomarten schaltet man die Platinpulverkolonne als Anode ein. Einen Teil unserer Ergebnisse zeigt Fig. 1.

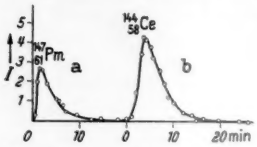


Fig. 1 a u. b. Abscheidung des $^{147}_{61}$Pm vom $^{144}_{58}$Ce. Klemmspannung 3 V. a Elution des $^{147}_{61}$Pm, b des $^{144}_{58}$Ce mit 0,1 n Salpetersäurelösung. *Ordinate:* Aktivität der durchgeflossenen Lösung. *Abszisse:* Ausflußzeit

Ein Vorteil dieser Methode besteht unter anderem darin, daß man mit ihr einen recht hohen Grad chemischer und radioaktiver Reinheit erzielen kann; wir haben nach diesem Verfahren seit 1958 verschiedene trägerfreie radioaktive Präparate hergestellt und konnten uns von ihrer Reinheit unter anderem auch mit Hilfe strahlenanalytischer Messungen überzeugen.

Über unsere strahlenanalytischen Messungen, die die radiochemische Reinheit der abgesonderten Atomarten bewiesen haben dürften, sowie über andere Anwendungsmöglichkeiten der Methode wollen wir in einer ausführlichen Arbeit berichten.

Debrecen, Kossuth-Universität, Institut für Physikalische Chemie (Direktor: Prof. Dr. L. Imre)

I. Mádi

Eingegangen am 21. Dezember 1960

[1]) Imre, L., u. G. Fejes: Acta Univ. Debr. a) 3, 176 (1955); b) im Druck.

Strom-Spannungs-Verlauf an geschabtem und ungeschabtem Titan*)

Obwohl sich Titan entsprechend den in der Literatur angegebenen, allerdings nicht sehr genauen Werten für die Grundbezugsspannung $\underline{U}_H$ der Elektrodenreaktion $Ti \rightarrow Ti^{+2} + 2\ominus$[1]) unter Wasserstoffentwicklung auflösen sollte, ist es in den meisten Lösungen sehr korrosionsfest. Als Ursache dieser *Passivität* wird eine äußerst dünne Oberflächenoxidschicht angesehen[2]), die sich im System Titan/Lösung auf Grund der stark negativen U_H-Werte für die elektrochemische Bildung von Titanoxiden gesamtstromlos freiwillig ausbilden kann[3]) und die den Übergang von Titanionen in die Lösung wesentlich stärker hemmt als eine Aktivierungshemmung der zugehörigen Elektrodengrenzreaktion[4]).

Zum experimentellen *Nachweis* des Vorhandenseins einer solchen *Deckschicht* wurde die Elektrode, während sie in die Lösung tauchte, mit einem Diamanten geschabt[5]). Dabei sollte bei konstant gehaltener Spannung die Elektrode aktiver, d.h. die teilanodische Auflösung von Titan erleichtert werden. Im folgenden soll kurz über derartige Schabversuche berichtet werden.

Mit Hilfe eines *Potentiostaten* wurden am System Ti/H_2SO_4 unter Sauerstoffausschluß mit einer geeigneten Gegen- und Bezugselektrode bei punktweise vorgegebener Spannung stationäre Stromwerte gemessen und aus diesen eine Strom-Spannungs-Kurve gezeichnet (Fig. 1). In 0,5 m H_2SO_4 ist die *nicht geschabte Elektrode* bei $U_H > -0{,}4$ V passiv. Die Stromdichte i beträgt 20 bis 50 μA/cm². Bei $U_H < -0{,}4$ V tritt H_2-Entwicklung auf. In 10 m H_2SO_4 liegt an der *nicht geschabten Elektrode* bei $U_H > +0{,}1$ V ebenfalls passives Verhalten vor. Bei U_H-Werten zwischen $+0{,}1$ V und $-0{,}4$ V fließt ein gesamtanodischer Strom mit einem Maximum von 3 mA/cm². Bei $U_H < -0{,}4$ V wird Wasserstoff entwickelt. Zu einem ähnlichen, aber nicht ganz stationären Kurvenverlauf kommen auch Tomaschow, Thernowa und Altowski[6]).

Der Kurvenverlauf an *geschabtem Titan* stimmt bei stärker negativen U_H-Werten, wo kathodische Stromdichten von 10 mA/cm² und mehr vorliegen, mit den an ungeschabten Elektroden gemessenen Stromdichten überein. Dann folgt ein U_H-Gebiet, in dem der kathodische Gesamtstrom an der geschabten Elektrode etwas kleiner ist als an der ungeschabten Elektrode. Bei U_H-Werten $> -0{,}4$ V fließt sowohl in 0,5 m als auch in 10 m Schwefelsäure an der geschabten Elektrode ein wesentlich größerer anodischer Gesamtstrom. Die gesamtstromlose Ruhespannung wird durch das Schaben nach negativen Werten verschoben.

Die Schabversuche lassen sich zwanglos durch die *Wirkung einer Deckschicht* deuten, die im Idealfall beim Schaben vollständig verschwindet. Im Gebiet, wo die geschabte und nicht geschabte Elektrode gleiche Stromdichte aufweisen, ist anzunehmen, daß hier an der Phasengrenze Metall/Lösung keine

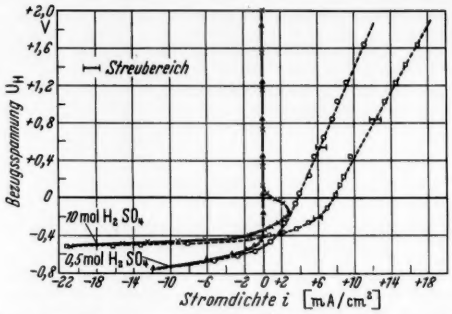


Fig. 1. Stationäre Strom-Spannungs-Kurven am System Titan/Schwefelsäure. Gestrichelte Kurve: geschabt; ausgezogene Kurve: ungeschabt

den Ladungsdurchtritt hemmende Deckschicht, sondern nur noch eine Aktivierungshemmung vorliegt.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Erlangen

K. Nagel und D. Franz

Eingegangen am 10. Dezember 1960

*) Vorgetragen auf der Deckschicht-Elektroden-Tagung der deutschen Sektion des CITCE. am 8. 10. 1960.

[1]) Nach Latimer „Oxidation Potentials" liegt die Grundbezugsspannung $\underline{U}_H$ bei $-1{,}63$ V für Ti/Ti^{+2}). — [2]) Fischer, W. R.: Werkstoffe u. Korrosion 10, 243 (1959). — [3]) Schmets, J., u. M. Pourbaix: CEBELCOR, Rapport Technique No. 4 vom 20. 12. 1953. — [4]) Lange, E.: Z. physik. Chem. 209, 112 (1958). — [5]) Näheres s. bei Lange, E., u. H. G. Weidinger: Z. Elektrochem. 64, 1165 (1960). — [6]) Tomaschow, N. D., G. P. Thernowa u. R. M. Altowski: Z. physik. Chem. 214, 312 (1960).

Antiferromagnetismus in Gold-Chrom-Legierungen

Die Gold-Chrom-Legierungen wurden bisher magnetisch wenig untersucht[1]). Wir haben deshalb die Suszeptibilität χ an Legierungen bis zu 40 At.-% Cr in einem größeren Temperaturbereich genauer verfolgt. Bis zu 13 At.-% Cr ergaben die Messungen paramagnetisches Verhalten der Legierungen. Sie gehorchen im ganzen Temperaturbereich recht gut dem Curie-Weißschen Gesetz. Bei Legierungen mit höherer Cr-Konzentration wird zunächst ein Anstieg der Suszeptibilität mit steigender Temperatur festgestellt. Die χ-T-Kurven knicken dann bei einer für jede Legierung bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur ab und folgen oberhalb dieser dem Curie-Weißschen Gesetz. Das Auftreten dieser Néel-Punkte ist ein sicheres Kennzeichen für Antiferromagnetismus. Bisher wurde Antiferromagnetismus nur bei AuMn[2]) und bei Ionenverbindungen beobachtet.

Im untersuchten System AuCr wurde außerdem ein Vorgang in homogener Phase beobachtet, der bei etwa 20 At.-% Cr zur Ausbildung einer Überstruktur[3]) führt. Fig. 1 gibt den Suszeptibilitätsverlauf einer Legierung mit 21,4 At.-% Cr wieder. Die Suszeptibilität einer bei 1273° K homogenisierten und dann im Wasser abgeschreckten Probe steigt zunächst

mit der Temperatur bis zum Néel-Punkt an und fällt danach ab. Oberhalb 390° K wird mit zunehmender Temperatur zunächst eine über der Abkühlungskurve liegende Suszeptibilität gemessen (in Fig. 1 durch Kreise dargestellt), die bei 653° K in die Abkühlungskurve einmündet. Diese positive Ausbuchtung der Erhitzungskurve zeigt sowohl den Ordnungsvorgang als auch die Lage des Ordnungsbereiches an. Das unerwartete Ausbleiben der Ordnungseinstellung bei der Abkühlung ist die Folge der großen Inkubationszeit der für die Ausbildung der Ordnung verantwortlichen Prozesse.

Wird eine homogenisierte Probe durch etwa 100stündiges Tempern bei 473° K geordnet, so verschiebt sich der ansteigende Kurvenast zu geringeren Suszeptibilitätswerten. Der Néel-Punkt verlagert sich hier durch die Ordnungseinstellung um 124°. Wie bei der abgeschreckten und nicht weiter wärmebehandelten Probe verschwindet die Ordnung bei 653° K. Die

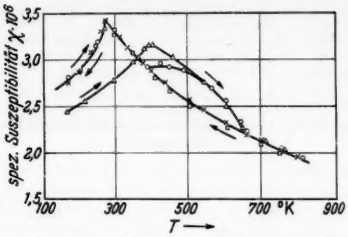


Fig. 1. Spezifische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur T einer Au-Cr-Legierung mit 21,4 At.-% Cr für verschiedene Probenbehandlungen. ○ Aufheizung, × Abkühlung nach 1000° C/H_2O. △ Aufh., □ Abkühlung nach Auslagerung bei 200° C, 100 h

Abkühlungskurve fällt dann wieder mit der ursprünglichen Ausgangskurve zusammen.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in der Zeitschrift für Metallkunde.

Herrn Professor Dr. E. Scheil gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

E. Wachtel und U. Vetter

Eingegangen am 19. Dezember 1960

[1]) Néel, M.L.: J. Physique Radium, Ser. VII 3, 60 (1932). — [2]) Giansoldati, A.: Ark. Fysik 8, 151 (1954). — [3]) Schubert, K. u. Mitarb. (demnächst).

Zur Feldemission des Rhodiums und des Iridiums

Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop an Rhodium- und Iridium-Einkristallspitzen ergeben die vollständige Übereinstimmung der Feldemissionsbilder dieser beiden Platinmetalle (vgl. Fig. 1): An der sauberen Temperform der Spitzen erscheinen die Oktaederflächen (111), die Würfelflächen (001) sowie die Zonenverbände [011] als Bereiche geringer, aber in dieser Reihenfolge zunehmender Emission, entsprechend der in derselben Reihenfolge abnehmenden Packungsdichte des kubisch-flächenzentrierten Gitters.

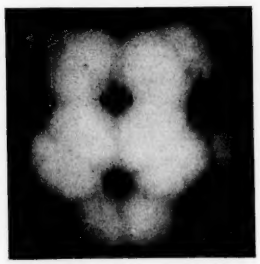


Fig. 1. Feldemission an Rhodium- und Iridium-Einkristallspitzen. Näheres im Text

Die an anderen Metallen mit gleicher Gitterstruktur (Pt, Pd, Ni) beobachteten (113)-, (012)-, (135)- bzw. (011)-Flächen fehlen mit Sicherheit auf den sauberen Feldemissionsbildern des Rhodiums und des Iridiums. Nach der Stranskischen Kristallwachstumstheorie[1]) sollten daher Bindekräfte praktisch nur zwischen den erstnächsten Nachbarn dieser beiden Metallgitter vorhanden sein. Ein Vergleich der eigenen Beobachtungen mit den an anderen (hexagonalen, kubisch-flächen- und -raumzentrierten) Metallen erhaltenen Ergebnissen legt die Vermutung nahe, daß die Beschränkung der Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte auf praktisch die Entfernung der erstnächsten Nachbarn überhaupt für metallische Gitter typisch ist. Stärkere Abweichungen des W, Mo, Ta und V von dieser Vorstellung können durch eine zweidimensionale Modifikation des kubisch-raumzentrierten Gitters[1]) und den fast gleichen Abstand der erst- und zweitnächsten Nachbarn dieses Gittertyps erklärt werden.

Unter Anwendung der Stranskischen Theorie[1]) werden Platzwechselenergien für die Oberflächenwanderung des Rhodiums auf arteigener Gitterunterlage berechnet. Die Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den nach einer von Müller[2]) und Drechsler[3]) angegebenen Methode gemessenen ist gut.

Über diese Untersuchungen sowie über die Beobachtung von Korngrenzenwanderungen an mehrkristallinen Rhodiumspitzen wird demnächst ausführlicher berichtet.

I. Physikalisches Institut der Universität, München

Dietrich Stark

Eingegangen am 16. Dezember 1960

[1]) Knacke, O., u. I.N. Stranski: Ergebn. exakt. Naturwiss. 26, 383ff. (1952). — [2]) Müller, E.W.: Z. Physik 126, 642 (1949). — [3]) Drechsler, M.: Z. Elektrochem. 58, 327 (1954).

Relation Between the Stability Constants and Absorption Spectra of Metal Chelates

In a previous communication[1]) it was shown that the solubility S of a sparingly soluble salt was related to the difference in the wave numbers ($\Delta\tilde{\nu}$) characteristic of the anion and the silver salt by the expression: $-\log S = a + b \cdot \Delta\tilde{\nu}$ (a and b being constants). In the course of the examination of the metal chelates a similar relation was obtained for their stability constants. It has been noticed by previous workers that the greater the stability of the chelate the shorter is the wave-length at which the characteristic absorption of light occurs[2]). No quantitative relation on this subject has so far been proposed. Examination of the data relating to the chelates obtained from some reagents, viz. ethylene diamine and ethylene diamine tetraacetic acid with $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ and $Mn^{\cdot\cdot}$ has revealed the following relation: $\log K = a + b \cdot \Delta\tilde{\nu}$, where K stands for the stability constant of the chelate and $\Delta\tilde{\nu}$ the shift in wave number towards the shorter wave length side, giving the difference between the wave numbers for the absorption maximum characteristic of the metal ion and that of its chelate. On plotting $\Delta\tilde{\nu}$ against $\log K$ a straight line graph is obtained (Fig. 1). [The data for the stability constants have been taken from the "Chemistry of the metal chelate compounds" by Martell and Calvin — Prentice Hall, (1956), Appendix 1, p. 514 and data for the absorption maxima have been taken partly from my data and partly from those of C.K. Jorgensen published in his reports to the Solvay Council (May 1956) Table III, and his papers in Acta Chemica Scandinavica.]

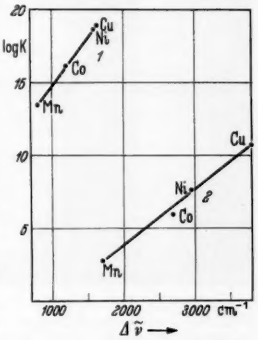


Fig. 1. Log K vs. $\Delta\tilde{\nu}$. Curve 1: EDTA complexes. Curve 2: Ethylene diamine complexes

Further examination of a large number of metal chelates has been undertaken in order to test the general validity of the formula proposed above. We thus have one more valuable method for determining the stability constants of chelates. This should be specially useful in the case of complexes possessing great stability, where the usual methods are not very suitable.

These studies have further revealed a fundamental difference between the shift in absorption maximum to the shorter wave-lengths occurring during the formation of metal chelates and that occurring to the longer wave-lengths during the

formation of sparingly soluble salts from ionic reactions (e.g. Silver halides).

Physical Chemistry laboratories, College of Science, Baghdad University

K. KRISHNAMURTI

Eingegangen am 9. Dezember 1960

[1]) KRISHNAMURTI, K., and W. F. MIRZA: Naturwissenschaften **47**, 493 (1960). — [2]) MARTELL, A. E., and M. CALVIN: Chemistry of metal chelate compounds, p. 223. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall 1956.

Eine Ultrazentrifugen-Zelle mit synthetischer Grenzschicht für beliebige Lösungsmittel

Eine große Zahl von Ultrazentrifugen-Experimenten wie die Bestimmung der Konzentration oder des Brechungsindex von Lösungen, der Molekulargewichts-Verteilung niedermolekularer Substanzen und der Differential-Sedimentationskoeffizienten setzt die Erzeugung einer synthetischen Grenzschicht in der Mitte der Ultrazentrifugenzelle voraus. Die Gradientenkurve kann dabei mit Kapillarzellen nach dem Über-[1]) oder Unterschichtungsprinzip[2]) oder mit einer Ventilzelle[3]) erhalten werden.

Alle diese Zellen sind jedoch nur für bestimmte Lösungsmittel brauchbar. So muß bei den Kapillarzellen das Zellmittelstück aus einer noch genügend elastischen Masse bestehen, da sonst keine Dichtung zwischen Mittelstück und Quarzscheibe erreicht werden kann. Solche Mittelstücke werden aus aluminiumgefüllten Epoxyharz[4]) oder Nylon[5]) hergestellt. Diese Zellen sind daher bei lösenden oder quellenden Lösungsmitteln nicht verwendbar. Vorteilhafter sind dagegen die Ventilzellen, bei denen das Mittelstück aus Aluminium besteht[4]). Bei ihnen wird jedoch das Lösungsmittel aus einem Vorratsbehälter über ein Gummiventil bei genügend hoher Tourenzahl über die Lösung geschichtet. Das Gummiventil ist aber gleichfalls nur wenig lösungsmittelbeständig.

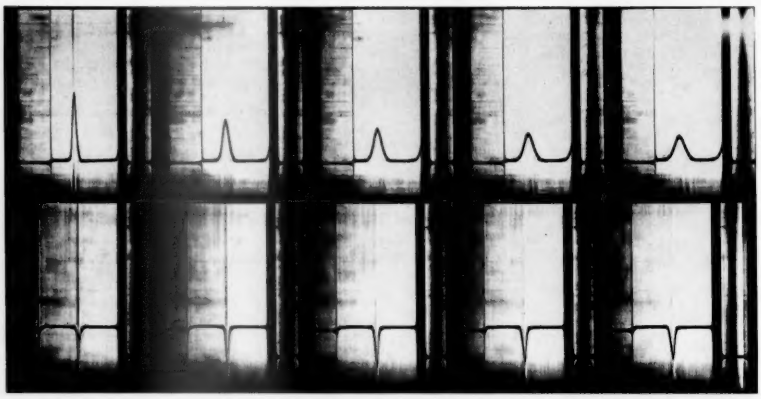


Fig. 1. Philpot-Svensson-Aufnahmen von Ultrazentrifugen-Versuchen (vgl. Text). Der Kurvenverlauf zeigt die Brechungsindex-Gradienten dn/dr (Ordinaten) als Funktion des Abstandes vom Rotationszentrum r (Abszisse). Oben: Polyäthylenglykol in Methanol; unten: Nylon 66 in Trifluorpropanol. Der Kurvenverlauf unten erscheint „auf dem Kopf", da das Brechungsindex-Inkrement dn/dc hier negativ ist

Das Prinzip der Ventilzelle läßt sich jedoch für Messungen mit beliebigen Lösungsmitteln verwenden, wenn man an Stelle des Gummiventils eine Feder mit Deckplättchen verwendet. Als Material eignet sich Klaviersaitendraht besonders gut, das gelappte Plättchen ist auf die Feder hartgelötet. Ein solches Federventil überschichtet je nach den Federkonstanten vorteilhafterweise bei Geschwindigkeiten zwischen 2000 und 6000 U/min. Für besonders aggresive Lösungsmittel kann das Aluminium-Zwischenstück durch ein solches aus Stahl, Polytrifluoräthylen oder Polytetrafluoräthylen ersetzt werden.

Wie Versuche gezeigt haben, erhält man auch bei Lösungen mit niedriger Oberflächenspannung noch eine tadellose Überschichtung. Fig. 1 zeigt oben eine solche Messung für ein Polyäthylenglykol in Methanol ($\overline{M}_w = 32000$, $\overline{M}_n = 29000$, $c_0 = 0{,}007\,50$ g/ml, Überschichtung bei 6000 U/min, Arbeitsgeschwindigkeit 15 220 U/min, 1. Aufnahme 5 min nach der Überschichtung, Aufnahmeabstand 8 min, Schlierenwinkel 70°). Auch andere, der Messung vorher nicht zugängliche Stoffe wie Polyamide und Polyäthylene können nunmehr untersucht werden. Fig. 1 zeigt unten Philpot-Svensson-Aufnahmen eines Überschichtungsversuches bei einem Nylon 66 in Trifluorpropanol ($c_0 = 0{,}002\,55$ g/ml, Überschichtung bei 2000 U/min, Arbeitsgeschwindigkeit 15 220 U/min, 1. Aufnahme 1 min nach der Überschichtung, Aufnahmeabstand 8 min, Schlierenwinkel 70°). Alle Messungen wurden mit einer Spinco-Ultrazentrifuge, Modell E-HT, mit automatischer Temperaturkontrolle und -regelung bei $25{,}0 \pm 0{,}1°$ C ausgeführt.

Den Herren H. MÜLLER, Chef der Werkstatt, und H. MEIER danke ich für die sorgfältige Ausführung der Federventile.

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz

HANS-GEORG ELIAS

Eingegangen am 9. Dezember 1960

[1]) KEGELES, G.: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5532 (1952). — [2]) MEYERHOFF, G.: Makromolekulare Chem. **15**, 68 (1955). — [3]) PICKELS, E. G., W. F. HARRINGTON u. H. K. SCHACHMAN: Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **38**, 943 (1952). — [4]) Beckman Instruments GmbH., München. — [5]) Phywe AG., Göttingen.

Light Induced E. S. R. in Crystalline Chlorophyll, Due to Water Vapour Sorption

Recently BRODY, NEWELL and CASTNER[1]) have reported on the appearance under illumination of a narrow e.s.r. band in crystalline chlorophyll and methyl chlorophyllide in air. Some time ago we observed the same phenomenon in connection with researches on the photoconductive properties of crystalline chlorophyll and the chlorophyllides[2]),[3]).

Crystals of chlorophyll (a + b) exhibit in the dark *in vacuo* a symmetric peak (half width $H = 11$ gauss, $g = 2{,}0035$) which does insignificantly increase on illumination. Dried oxygen (pressure 180 mm Hg) does not markedly influence the effect of light on the dark e.s.r., which is only somewhat increased by the presence of O_2.

However, when water vapour (pressure 18 mm Hg) is introduced into the evacuated cell with the pigment, illumination by red light gives rise to the high narrow peak ($H = 7$ gauss, $g = 2{\cdot}0030$) identical with that observed previously by BRODY and by us in air. Evidently, it is the presence of moisture in the air which was responsible for this light induced e.s.r. peak. This light induced peak slowly decays on staying of the sample in the dark at 20° C, even in the presence of water vapour. Only upon a prolonged (3 hours at 20° C) evacuation and freezing out of the water sorbed by the pigment, the light induced e.s.r. disappears completely after staying 12 hrs in the dark. But it reversibly reappears with the same magnitude as water vapour is brought in contact with the pigment *in vacuo*.

Ethyl chlorophyllide (a + b) (Fig. 1) behaves in the same manner as chlorophyll (a + b). However, pheophytine (a + b) does exhibit only a dark signal, the reversible light induced signal being completely absent.

From measurements of the infrared spectrum of chlorophyll films and solutions[4]) it could be inferred that chlorophyll does bind H_2O molecules more strongly, than pheophytine. For the latter, complexes with H_2O could be found (in CCl_4 solutions) only at the lower temperatures (+ 3° to + 7° C), whereas for chlorophyll it was impossible to disengage the pigment from H_2O molecules even by evacuation at + 50° C.

The treatment by H_2O vapour is necessary for the formation of well developed stronger photoconductive microcrystals of chlorophyll as shown in paper[3]).

At this stage of the research it seems to be likely that sorbed H_2O molecules can act as acceptors for electrons released in the pigments by light. It has been previously shown that these pigments are semiconductors of the p-kind[2]),[3]). It

might be that the electrons transferred by light absorption to these traps, and exchanged between them are responsible for the narrow band appearing on illumination.

This suggestion is confirmed by the fact, that another electron acceptor, p-benzoquinone molecules, adsorbed on crystalline chlorophyll from the vapour at 20° C ($2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) gives rise to the same light-induced peak, which, in contrast to the action of H_2O, remains in the dark for a

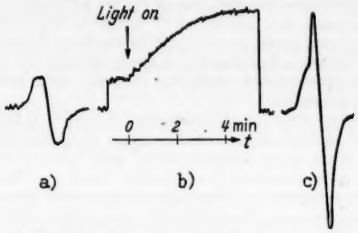


Fig. 1 a—c. Light induced e.s.r. in crystalline chlorophyll (a + b) *in vacuo* in the presence of water vapour: a e.s.r. in the dark; b rise of e.s.r. under illumination; c the resulting light induced e.s.r. peak superposed on the dark one

long time. This might be ascribed to the larger electron affinity of quinone on which the electrons are more strongly retained.

Upon sorption of phenylhydrazine vapour (2 mm Hg), or nitromethane vapour (40 mm Hg) the light induced peak does not appear.

Leningrad, Academy of Sciences of the UdSSR., Section of Chemical Sciences

V. Holmogorov and A. Terenin

Eingegangen am 19. Dezember 1960

[1]) Brody, S.S., G. Newell and T. Castner: J. Physic. Chem. **64**, 554 (1960). — [2]) Terenin, A., and E. Putzeiko: J. Chim. physique **55**, 681 (1958). — Terenin, A., E. Putzeiko and I. Akimov: J. Chim. physique **54**, 716 (1957). — Putzeiko, E.: Dokl. Akad. Nauk UdSSR. **129**, 303 (1959). — [3]) Terenin, A., E. Putzeiko and I. Akimov: Disc. Faraday Soc. No. **27**, 83 (1959). — [4]) Sidorov, A., and A. Terenin: Optika, Spectr. **8**, 482 (1960).

Die Kristallstruktur der Verbindung Nb_3Cl_8[1])

Die Niobtrichloridphase ist innerhalb der Grenzen $NbCl_{2,67}$ und $NbCl_{3,13}$ homogen[2]), [3]). Die Struktur der unteren Phasengrenze mit der Stöchiometrie Nb_3Cl_8 wurde jetzt aufgeklärt. Blättchenförmige Einkristalle hohen Ordnungsgrades lieferte die Transportreaktion

$$Nb_3Cl_8 + 4\,NbCl_5g = 7\,NbCl_4g \quad \text{bei } 800°\text{ C}.$$

Nb_3Cl_8 wandert in einem geschlossenen Reaktionsraum, der im Temperaturgefälle liegt, in die kältere Zone. Beim Erhitzen ohne örtliches Temperaturgefälle konnte durch rhythmische Pendelung ($\pm 10°$) der Temperatur erreicht werden, daß wohlgeordnete Kristalle wuchsen, während kleine oder im Aufbau gestörte Kristalle aufgezehrt wurden. Vor allem fand wegen der nur kleinen Temperaturdifferenz keine Bildung neuer Kristallkeime statt. Die bis 0,6 mm großen Einkristalle hatten die analytische Zusammensetzung Nb_3Cl_8.

Die Bestimmung der Elementarzelle und Raumgruppe erfolgte mit Hilfe von Weissenberg-, Laue-, Präzessions- und Cone-Axis-Aufnahmen. Nb_3Cl_8 kristallisiert hexagonal-trigonal in der Raumgruppe $D_{3d}^3 - P\,\bar{3}m\,1$ mit:

$$a = 6{,}74_4 \pm 0{,}003\text{ Å}, \quad c = 12{,}26_8 \pm 0{,}005\text{ Å}.$$

Mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet man $d_{Rö} = 3{,}87\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, während früher[3]) an weniger gut kristallisierten Präparaten $d_{pyk} = 3{,}75\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gemessen wurde.

Zur Strukturaufklärung wurden die Intensitäten der Reflexe $(hk\,.\,0)$ und $(0k\,.\,l)$ im $MoK\alpha$-Bereich aus Präzessions- und integrierten Weissenberg-Aufnahmen photometrisch bestimmt. Die Absorption wurde berücksichtigt. Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen nach [10.0] und [00.1] führten schrittweise zu den endgültigen Koordinaten der Nb- und Cl-Teilchen mit den Zuverlässigkeitswerten:

$$R_{[00.1]} = 0{,}08; \quad R_{[10.0]} = 0{,}14.$$

Nb_3Cl_8 bildet ein Schichtengitter. Die Struktur läßt sich aus dem CdJ_2-Typ ableiten, indem $^3/_4$ der Me-Lagen geordnet besetzt werden.

Die ausführliche Mitteilung über die Struktur der Verbindung Nb_3Cl_8 und über ihre magnetischen und elektrischen Eigenschaften soll zusammen mit den Untersuchungen an Trichlorid-Präparaten größeren Chlorgehalts zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Herrn Doz. Dr. R. Hoppe sind wir für anregende Diskussionen sehr zu Dank verbunden.

Münster (Westf.), Anorganisch-chemisches Institut der Universität

H.-G. v. Schnering, H. Wöhrle und H. Schäfer

Eingegangen am 18. Januar 1961

[1]) Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXVIII. Mitt. Mitt. XXVII vgl. H. Schäfer u. K.-D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck). — [2]) Schäfer, H.: Angew. Chem. **67**, 748 (1955). — [3]) Schäfer, H., u. K.-D. Dohmann: Z. anorg. allg. Chem. **300**, 1 (1959).

Über das Vorkommen und die Entstehung von Jarosit in Marschböden (Maibolt)

In Brackmarschsedimenten und -böden an der deutschen Nordseeküste, insbesondere im Übergangsbereich zu Torfen[1]), treten sehr verbreitet Nester einer gelben, schmierigen Substanz auf, die als *Maibolt* bezeichnet wird und wegen ihrer stark sauren Reaktion (p_H 2) in hohem Maße pflanzenschädigend wirkt. Unter den in konzentrierter HCl löslichen Anteilen dieser Substanz bilden dreiwertiges Eisen, Sulfat und Kalium die Hauptbestandteile. Bei Behandlung mit NaOH fällt sofort rotbraunes Eisen(III)-hydroxyd aus. Durch Vergleich des Röntgendiagramms einer möglichst reinen Probe dieser Substanz mit dem des Jarosits von Jaroso/Spanien (Gelbeisenerz) konnte diese Substanz als *Jarosit* $[K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4]$ identifiziert werden (s. Tabelle). Im Thermogramm der Differentialthermoanalyse treten erwartungsgemäß[2]) zwei endotherme Zacken bei 410° C und 794° C und eine exotherme bei 430° C auf. Ein weiteres Vorkommen des gleichen Minerals in einem mit Pyritnestern durchsetzten jungpleistozänen Ton am Vejlefjord/Dänemark gibt Hinweise für die Genese des Minerals. An dieser Stelle treten an der Oberfläche der Steilwand einer Brandungshohlkehle, die weitgehend vor Niederschlagswasser geschützt ist, folgende aus dem Pyrit entstandenen Minerale auf: Melantherit ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) in vitriolgrünen, bis zu 10 cm langen Säulchen, Jarosit als hellgelbe, derbe Massen, bis zu 5 cm lange Gipskristalle und Goethit in Form harter, brauner Schwarten. Die Oxydation des Pyrits führt also zunächst zum Eisen(II)-sulfat, dann zum Eisen(III)-sulfat in Form des Jarosits, das sich schließlich hydrolytisch zersetzt, wobei sich Goethit (α-FeOOH) und unter Mitwirkung des $CaCO_3$ im Sediment Gips bildet. Das zur Jarositbildung erforderliche Kalium wird unter dem Einfluß der stark sauren Reaktion vor allem aus Silikaten gelöst. An seine Stelle kann auch Natrium treten (Natrojarosit). In den Marschböden ist der zur Sulfid- bzw. Sulfatbildung erforderliche Schwefel zum Teil pflanzlichen Ursprungs.

Tabelle

Jarosit Jaroso/Spanien		Pleistozäner Ton Vejlefjord/Dänemark		Brackmarsch Ems-Mündungsgebiet	
d(Å)	*I*	*d*(Å)	*I*	*d*(Å)	*I*
5,8	20	5,9	20	5,96	20
5,62	40	5,65	40	5,65	30
5,04	55	5,07	60	5,09	75
3,63	25	3,64	15	3,66	20
3,38	20	3,37	15	3,38	20
3,05	100	3,06	100	3,07	100
2,83	40	2,85	30	2,82	30
2,514	20	2,533	15	2,530	20
2,273	80	2,277	40	2,257	30
1,964	30	1,972	30	1,972	25
1,898	10	1,903	10	1,908	<10
1,805	30	1,816	30	1,824	20

Wir danken Herrn Prof. Dr. BUSCHENDORF und Herrn Dr. FASTABEND, Hannover, für die Überlassung von Probenmaterial.

Institut für Bodenkunde der Technischen Hochschule, Hannover (Direktor: Prof. Dr. P. SCHACHTSCHABEL)

U. SCHWERTMANN

Eingegangen am 1. Dezember 1960

[1]) KUNTZE, H.: Phosphorsäure **20**, 250 (1960). — [2]) KULP, J.L., u. H.H. ADLER: Amer. J. Sci. **248**, 475 (1950).

Ebulliometrisches Verfahren zur Untersuchung der Polymerisationsreaktion

Für die Untersuchung der Polymerisationsreaktion ohne Probenahme ist, wie wir bei einer Arbeit über die Polymerisation zyklischer Ester anorganischer Säuren feststellen konnten, die ebullioskopische Methode besonders geeignet. Bei diesen Substanzen bleibt der Charakter der chemischen Bindung bei der Polymerisation im wesentlichen unverändert (Ring-Ketten-Tautomerie). Entsprechend sind auch die Dichteunterschiede zwischen polymerer und monomerer Substanz gering. Daher läßt sich die Dilatometer-Methode hier schlecht anwenden. Dagegen gestattet die Ebullioskopie die Messung des $\overline{M}$, das bei diesen Substanzen in der Größenordnung von 500 bis 5000 liegt.

Im Prinzip verfolgen wir die Temperaturanzeige, während die Polymerisation im Ebulliometer abläuft. Wir verwenden zwei Geräte, von denen eins das Lösungsmittel, das andere die Lösung enthält. Dadurch werden wir unabhängig von Luftdruckschwankungen und Alterungserscheinungen des Lösungsmittels. Der Wert ΔT zwischen beiden Geräten wird durch eine Thermosäule gemessen, die ihre Spannung an einen 2 mV Kompensationsschreiber gibt. Die Messung gestaltet sich äußerst einfach. Wenn man die Konzentration der monomeren Substanz etwa im Gebiet von 0,5 bis 5% hält, ist weder eine genaue Einwaage des Lösungsmittels noch der Substanz noch die Kenntnis der ebullioskopischen Konstante des Lösungsmittels erforderlich.

Da das Molekulargewicht des Monomeren bekannt ist, entspricht das Maximum von ΔT dem Polymerisationsgrad 1. Entsprechend der Beziehung

$$\Delta T = K/\overline{M}; \qquad K = g_s \cdot E_s \cdot 1000/g_{LM}$$

tritt bei der Polymerisation eine Veränderung von ΔT ein, aus der zu jedem Zeitpunkt das $\overline{M}$ ablesbar ist. Bei den von uns untersuchten Verbindungen beinhaltet das ΔT sowohl Anteile der Konzentration an Monomerem wie auch der verschiedenen Polymeren. Wenn man diese Methode dagegen auf die Polymerisation z.B. von Vinylverbindungen überträgt, so fällt der Anteil des Polymeren am ΔT-Wert völlig heraus, und man mißt allein die Konzentration an Monomerem. Damit lassen sich dann reaktionskinetische Größen ermitteln. Wir haben uns jedoch auf die Messung derjenigen Zeit beschränken müssen, die vergeht, bis P einen bestimmten Wert angenommen hat, und erreichen damit Aussagen über die Polymerisierbarkeit der von uns untersuchten Verbindungen.

Bisher stellten wir fest, daß die Kurven bis etwa $P = 3 - 4$ einen Verlauf haben, der $\Delta M/\Delta T$ = const entspricht; später werden die Kurven flacher. Beim Trimethylencarbonat verläuft die Polymerisation über die bevorzugte Bildung eines dimeren Produktes bei Polymerisation in Acetonitril und Zusatz von K_2CO_3. Deutliche Unterschiede in der Polymerisationsgeschwindigkeit von Trimethylen- und Tetramethylensulfit haben wir mit dieser Methode nachweisen können.

Wir sind damit beschäftigt, diese Methode auch für die Prüfung von Initiatoren für Polymerisationsprozesse anzuwenden.

Technische Hochschule, Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie und Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden

G. HEINTZ und A. SIMON

Eingegangen am 15. Dezember 1960

Oxydation von Anilin durch Ultraschallwellen angeregt

Zur Erklärung der zahlreichen im Ultraschallfeld stattfindenden chemischen Prozesse haben LINDSTRÖM und LAMM[1]) angenommen, daß die grundsätzliche Reaktion während der Beschallung von Wasser auf seiner Zerlegung in Radikale $H_2O = H + OH$ beruht. Auf Grund dieser Reaktion lassen sich eine Anzahl chemischer Prozesse[2–6]), darunter auch die Oxydation von Anilin erklären.

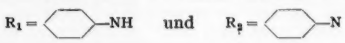
Zur Untersuchung verwendete man Lösungen mit einem Anilingehalt von 0,5, 1,2 und 3% p.a. Firma Merck. Die Beschallung erfolgte stets in den gleichen Gefäßen. Jeweils wurden 50 ml entsprechender Anilinlösung eingesetzt. Der Magnetostriktionsgeber mit einer Bestrahlungsfläche von 5,1 cm² wurde mittels eines Luftstromes derart gekühlt, daß die Anfangstemperatur der Lösung (17 bis 18°) sich je nach der Beschallungszeit nur um 4 bis 7° erhöhte. Die Ultraschallfrequenz betrug stets 21 kHz, die elektrische Leistung etwa 4,5 W/ml Lösung. Vor der Beschallung wurden die Lösungen bei Atmosphärendruck während 10 min mit gereinigtem Sauerstoff gesättigt.

a) Einfluß der Anilinkonzentration auf den Oxydationsgrad. Sämtliche Anilinlösungen wurden 2 min lang beschallt, während der Beschallung strömte durch jede Lösung Sauerstoff (etwa 35 bis 40 Bläschen pro Minute). Nach der Beschallung wurden die Lösungen in kleine Meßzylinder mit geschliffenem Glasstöpselverschluß überführt. Es zeigte sich, daß wäßrige Anilinlösungen nach der Beschallung verschiedene Oxydationsprodukte ergeben. Bei einer Beschallungsdauer von 2 min war der entstehende Farbstoff bei einer Konzentration der Anilinlösung von

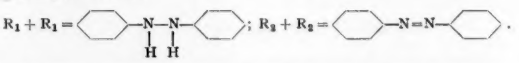
0,5% violett	1,0% blauviolett
2,0% orangefarbig	3,0% schwarz, grün getönt.

Der violette Farbstoff ändert sich unter Einfluß von Salzsäure nicht; unter Einwirkung von KOH-Lösung nimmt er eine bräunliche Färbung an, die jedoch nach Ansäuerung mit Salzsäure wiederum ins Violette übergeht. Der blauviolette Farbstoff ändert sich nicht unter dem Einfluß von 6%iger H_2O_2-Lösung. Auf dem Filtrierbogen bildet er zwei Schichten, eine äußere, violett gefärbte und eine innere, die schwarz mit grünlicher Tönung ist. Der orangefarbene Farbstoff wurde als in Alkohol und vor allem in Äther leicht lösliches Azobenzol identifiziert.

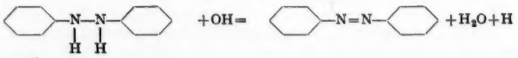
Was den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Azobenzol im Ultraschallfeld anbetrifft, so muß man in erster Linie annehmen, daß Anilin in wäßriger Lösung in die Radikale



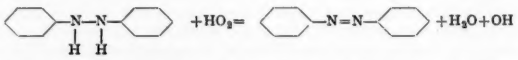
zerfällt, die im ungesättigten Zustand leicht miteinander reagieren, und zwar:



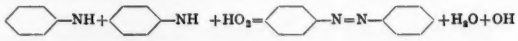
Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich während der Beschallung von wäßrigen Anilinlösungen in Gegenwart von Sauerstoff zuerst Hydrazobenzol, das anschließend leicht mit Hilfe von OH- bzw. HO_2-Radikalen nach folgender Gleichung oxydiert:



sowie



Nicht ausgeschlossen ist ebenfalls folgende Reaktion von Radikalen untereinander:



Der schwarze Farbstoff mit grünlicher Tönung hat sich als Mischung von grünen Farbstoffen herausgestellt, also von Produkten schwächeren Anilinoxydierungsgrades und von Anilinschwarz, welches unter Einwirkung von Salzsäure keine grünliche Färbung annimmt.

b) Einfluß der Beschallungsdauer auf die Menge des erhaltenen Anilinschwarz. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen 3%iger Anilinlösung in einer Temperatur von 17 bis 18° während 1, 2, 3 und 4 min beschallt, während Sauerstoffbläschen hindurchströmten.

Die Beobachtung zeigte, daß wäßrige Anilinlösungen nach kurzer Beschallung (1 bis 2 min) hauptsächlich grüne Produkte ergeben, also wahrscheinlich Emeraldin, Nigranilin und Pernigranilin. Nach längerer Beschallung (3 bis 4 min) erhält

man hauptsächlich Anilinschwarz, das sich nicht grün färbt und als großmolekulares Produkt mehrfache Chinoidbindungen enthält.

Während der Oxydierung von wäßrigen Anilinlösungen bewirkt das Anwachsen des Sauerstoffteildruckes nicht zugleich ein Anwachsen des Oxydationseffektes.

Institut für Allgemeine Chemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Olsztyn (Polen)

WIKTOR WAWRZYCZEK

Eingegangen am 9. Dezember 1960

[1]) LINDSTRÖM, O., u. O. LAMM: J. Phys. Colloid. Chem. **55**, 1139 (1951). — [2]) GRABAR, P., u. R. O. PRUDHOMME: C. R. Acad. Sci. [Paris] **226**, 1821 (1948). — [3]) HENGLEIN, A., u. R. SCHULZ: Z. Naturforsch. **8b**, 277 (1953). — [4]) GUÉGUEN, H.: Bull. Soc. chim. France **2**, 302 (1959); **7/8**, 1254 (1959). — [5]) RUST, H. H.: Angew. Chem. **64**, 162 (1952); **65**, 249 (1953). — [6]) LINDSTRÖM, O.: J. Acoust. Amer. **27**, 654 (1955).

Über die Hochtemperaturmodifikation von Silbersulfidjodid

Die Hochtemperaturmodifikation des Silbersulfidjodids[1]) (α-Ag_3SJ) kann man entweder durch Umwandlung der Tieftemperaturform (β-Ag_3SJ) bei 235 bis 245° C oder durch Reak-

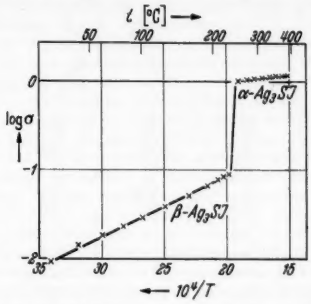


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Ag_3SJ

tion im festen Zustand aus Ag_2S und AgJ oberhalb der Umwandlungstemperatur erhalten. Sie ist im Vakuum noch bei 550° C, der Schmelztemperatur von AgJ, beständig.

α-Ag_3SJ kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Eine genaue Bestimmung der Gitterkonstante ergab $a = 4{,}993 \pm 0{,}005$ Å. Aus der pyknometrisch ermittelten Dichte von 6,5 g/cm³ folgt, daß die Elementarzelle 1 Formeleinheit α-Ag_3SJ enthält. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den photometrisch bestimmten Intensitäten einer Guinier-Aufnahme und den berechneten Intensitäten erhält man, wenn die J- und S-Atome die Ecken und das Zentrum der Zelle statistisch besetzen, während die Ag-Atome ebenso wie bei der von STROCK[2]) aufgeklärten Struktur des α-AgJ und der von RAHLFS[3]) ermittelten α-Ag_2S-Struktur statistisch auf 42 Gitterplätze verteilt sind. In der Raumgruppe O_h^1 — $Pm3m$ ergibt sich dann folgende Atomanordnung:

1 J + 1 S statistisch verteilt auf 1 (a): 0 0 0 und 1 (b): 1/2 1/2 1/2.
3 Ag statistisch verteilt auf die 42 Punktlagen:
3 (c): 0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 0;
3 (d): 1/2 0 0, 0 1/2 0, 0 0 1/2;
12 (h): x 1/2 0, 0 x 1/2, 1/2 0 x, x 0 1/2, 1/2 x 0, 0 1/2 x, $\bar{x}$ 1/2 0, 0 $\bar{x}$ 1/2, 1/2 0 $\bar{x}$, $\bar{x}$ 0 1/2, 1/2 $\bar{x}$ 0, 0 1/2 $\bar{x}$ mit $x = 1/4$;
12 (i): 0 x x, x 0 x, x x 0, 0 x $\bar{x}$, $\bar{x}$ 0 x, x $\bar{x}$ 0, 0 $\bar{x}$ $\bar{x}$, $\bar{x}$ 0 $\bar{x}$, $\bar{x}$ $\bar{x}$ 0, 0 $\bar{x}$ x, x 0 $\bar{x}$, $\bar{x}$ x 0 mit $x = 3/8$;
12 (j): 1/2 x x, x 1/2 x, x x 1/2, 1/2 x $\bar{x}$, $\bar{x}$ 1/2 x, x $\bar{x}$ 1/2, 1/2 $\bar{x}$ $\bar{x}$, $\bar{x}$ 1/2 $\bar{x}$, $\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2, 1/2 $\bar{x}$ x, x 1/2 $\bar{x}$, $\bar{x}$ x 1/2 mit $x = 1/8$.

Die Strukturen von α-AgJ, α-Ag_2S und α-Ag_3SJ unterscheiden sich dadurch, daß erstens die Punktlagen 0 0 0 und 1/2 1/2 1/2 im α-AgJ mit 2 J, im α-Ag_2S mit 2 S, im α-Ag_3SJ aber statistisch mit 1 S + 1 J besetzt sind und zweitens auf die 42 Kationenplätze im α-AgJ 2 Ag-Atome, im α-Ag_2S 3 Ag-Atome und im α-Ag_3SJ 4 Ag-Atome statistisch verteilt sind.

Die beiden Modifikationen des Ag_3SJ unterscheiden sich im Ordnungsgrad. Wie bereits früher mitgeteilt, kristallisiert β-Ag_3SJ in der gleichen Raumgruppe wie die α-Modifikation mit der nur wenig kleineren Gitterkonstante $a = 4{,}91 \pm 0{,}01$ Å, jedoch in einer „Antiperowskit"-ähnlichen Anordnung. Im Gegensatz zum α-Ag_3SJ sind aber die J- und S-Atome nicht statistisch auf 0 0 0 und 1/2 1/2 1/2 verteilt, sondern geordnet, und zwar befindet sich das J-Atom auf 0 0 0 und das S-Atom auf 1/2 1/2 1/2. Dadurch ist die Zelle nicht mehr raumzentriert, sondern primitiv. Auch bei der Anordnung der 3 Ag-Atome macht sich ein höherer Ordnungsgrad bemerkbar. Sie befinden sich auf der Punktlage 12 (c) mit $x = 0{,}390$. Durch Auslenkung aus den Flächenmitten der idealen Antiperowskitstruktur stehen jedem Ag-Atom somit vier Gitterpunkte zur Verfügung, die statistisch besetzt sind.

Es ist verständlich, daß sich diese Umwandlung Ordnung—Unordnung im Leitfähigkeitsverhalten des Ag_3SJ bemerkbar machen muß. Fig. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit beim Aufheizen. Bei der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ steigt die Leitfähigkeit sprunghaft um eine Zehnerpotenz an, wobei der Wert für das α-Ag_3SJ in der gleichen Größenordnung wie der des α-AgJ liegt. Nach TUBANDT[4]) ist α-AgJ ein reiner Kationenleiter. Entsprechende Überführungsversuche bei 300 und 400° C im Vakuum ergaben auch beim α-Ag_3SJ weit überwiegende Kationenleitung. Dieses Ergebnis bestätigt also die analoge Kationenverteilung in beiden Verbindungen.

Die Arbeit wurde durch die Gewährung von ERP-Forschungsmitteln und durch Forschungsbeihilfen des Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sehr gefördert.

Berlin-Charlottenburg, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

BERTOLD REUTER und KURT HARDEL

Eingegangen am 8. Dezember 1960

[1]) REUTER, B., u. K. HARDEL: Angew. Chem. **72**, 138 (1960). — [2]) STROCK, L. W.: Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 441 (1934); **31**, 132 (1936). — [3]) RAHLFS, P.: Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 157 (1936). — [4]) TUBANDT, C.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII/1, S. 394ff. Leipzig 1932.

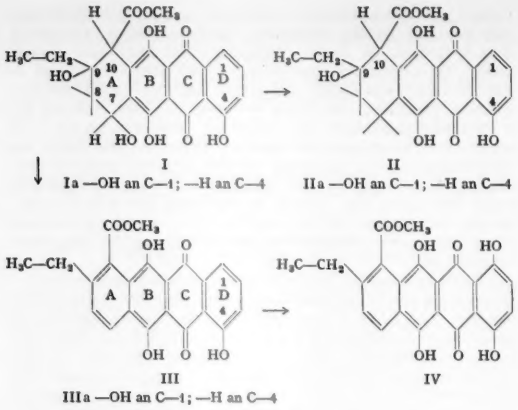
Die Konstitution des ε-Rhodomycinons

Bei der Untersuchung des roten, von *Streptomyces purpurascens* gebildeten ε-Rhodomycinons[1]) haben wir chromatographisch einheitliche Präparate vom Schmp. 210° gewonnen, deren Analysenzahlen auf $C_{22}H_{20}O_9$ passen[2]). ε-Rhodomycinon enthält eine *C*-Methyl- und eine Methoxygruppe, ist in seinem Absorptionsspektrum dem 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon sehr ähnlich und hat Carbonylbanden bei 5,75 und 6,25 μ. Von den neun Sauerstoffatomen wurden daher bereits früher[1]) zwei einer Chinongruppierung und zwei einer Carbomethoxygruppe zugeordnet.

Die restlichen fünf Sauerstoffatome gehören Hydroxygruppen an, von denen vier leicht acetylierbar sind. Denn mit Pyridin-Acetanhydrid erhielten wir aus ε-Rhodomycinon ein gelbes, kristallisiertes Tetraacetat $C_{30}H_{28}O_{13}$ vom Schmp. 218 bis 219° mit einer Hydroxylbande bei 2,80 μ (in CCl_4).

Zwei Hydroxygruppen ließen sich durch kurzes Aufkochen mit Eisessig- 66%iger Bromwasserstoffsäure (5:1) als Wasser abspalten, wobei wir eine kristallisierte, rote Verbindung $C_{22}H_{16}O_7$ vom Schmp. 210° erhielten, die *Bisanhydro-ε-rhodomycinon* genannt wurde. Diese konnten wir zunächst durch spektroskopischen Vergleich als Derivat des 1.6.11-Trihydroxy-tetracenchinons-(5.12)[3]) charakterisieren und dann durch Oxydation mit Mangandioxyd in konzentrierter Schwefelsäure weiter aufklären. Als Oxydationsprodukt faßten wir nämlich eine kristallisierte, dunkelrote Verbindung vom Schmp. 229°, die sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als η-Iso-pyrromycinon[4]) identifizieren ließ, für das die Konstitution IV bewiesen ist[5]). Bisanhydro-ε-rhodomycinon hat demnach die Konstitution III oder IIIa.

Da ε-Rhodomycinon seinem Absorptionsspektrum nach ein Derivat des 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinons ist und durch zweifache Wasserabspaltung in ein Derivat des 1.6.11-Trihydroxy-tetracenchinons übergeht, hat es das Kohlenstoffgerüst der Formel I, in dessen Ring A die beiden als Wasser abspaltbaren Hydroxygruppen stehen müssen. Von ihnen ist die nicht acetylierbare offenbar tertiär und könnte demnach an C—9 oder C—10 stehen. Diese Alternative wird zugunsten von C—9 entschieden, weil ε-Rhodomycinon bei der Oxydation mit acetonischem Permanganat leicht Propionsäure liefert[1]).



Die andere Hydroxygruppe läßt sich hydrogenolytisch in Äthanol-Triäthanolamin mit Pd-$BaSO_4$-Katalysator eliminieren. Dabei erhielten wir eine sehr schwer lösliche, in roten Nadeln kristallisierende Verbindung $C_{22}H_{20}O_8$ vom Schmp. 275°, die durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als ζ-Rhodomycinon (ein ebenfalls von *Str. purpurascens* produzierter Farbstoff) identifiziert wurde. ζ-Rhodomycinon bildet mit Pyridin-Acetanhydrid ein gelbes, kristallisiertes Triacetat vom Schmp. 222°, mit einer Hydroxylbande bei 2,80 μ. Daraus ergibt sich für ζ-Rhodomycinon die Konstitution II bzw. IIa.

Die langwellige Absorptionsbande des ζ-Rhodomycinons liegt in Piperidin 7 mμ kürzerwellig als die des ε-Rhodomycinons. Daraus darf man schließen, daß die durch Hydrierung abspaltbare acetylierbare Hydroxygruppe α-ständig zu Ring B ist und ε-Rhodomycinon die Konstitution I oder Ia hat. Wir ziehen I vor, weil sie mit der Acetathypothese besser in Einklang steht.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HANS BROCKMANN und HANS BROCKMANN jr.

Eingegangen am 6. Dezember 1960

[1]) BROCKMANN, H., u. B. FRANCK: Chem. Ber. **88**, 1792 (1955). — [2]) Frühere Präparate vom Schmp. 185° waren nicht ganz frei von anderen Rhodomycinonen und gaben daher Analysenzahlen, die auf $C_{21}H_{20-22}O_8$ paßten. — [3]) BROCKMANN, H., u. W. MÜLLER: Chem. Ber. **92**, 1164 (1959). — [4]) BROCKMANN, H., u. W. LENK: Chem. Ber. **92**, 1880 (1959). — [5]) BROCKMANN, H., u. H. BROCKMANN jr.: Naturwissenschaften **47**, 135 (1960).

Synthese des Descarbomethoxy-η-iso-pyrromycinons

Aus ε-, ζ- und η-Pyrromycinon läßt sich, wie früher gezeigt[1]), Descarbomethoxy-η-pyrromycinon gewinnen und daraus durch Oxydation mit Mangandioxyd in konzentrierter Schwefelsäure das Descarbomethoxy-η-iso-pyrromycinon, dem die Formel IV zugeschrieben wurde. Um diese auch durch Synthese zu bestätigen, haben wir das 8-Äthyl-1.4.6.11-tetrahydroxy-tetracenchinon-(5.12) (IV) aus 4-Äthyl-phthalsäureanhydrid[2]) (I) und 2.3-Dihydro-naphthazarin (II) nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellt. Die in braunroten Nadeln vom Schmp. 233° kristallisierende Verbindung $C_{20}H_{14}O_6$ (gereinigt durch Sublimation im Hochvakuum bei 190°) gab im Gemisch mit Descarbomethoxy-η-iso-pyrromycinon keine Schmp.-Erniedrigung und stimmte im IR- und UV-Spektrum mit diesem überein.

Zum spektroskopischen Vergleich wurde in analoger Weise aus 3-Äthyl-phthalsäureanhydrid[2]) (Ia) und 2.3-Dihydronaphthazarin (II) das 7-Äthyl-1.4.6.11-tetrahydroxy-tetracenchinon-(5.12) (IVa) bereitet, das, im Hochvakuum bei 190° sublimiert, dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 238 bis 241° bildete. In seinem IR- und UV-Spektrum unterscheidet sich IVa charakteristisch von dem Stellungsisomeren IV.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

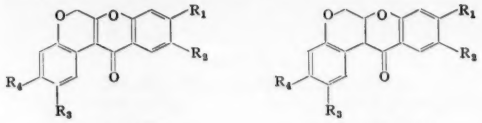
HANS BROCKMANN und ECKARD WIMMER

Eingegangen am 6. Dezember 1960

[1]) BROCKMANN, H., u. W. LENK: Chem. Ber. **92**, 1880 (1959). — [2]) PINES, H., u. CHAO-TUNG CHEN: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 928 (1959).

Einfache synthetische Rotenoide[1])

Zwischen der unsubstituierten, synthetischen Stammverbindung der Rotenoide (I)[2]),[3]) und dem trisubstituierten, natürlichen, als Fischgift und Insektizid wirksamen Munduseron (II)[4]) stehen die nachfolgend beschriebenen, synthetischen Rotenoide V, VII, IX. Dieselben haben sich aus den Chromeno-[3.4:b]-chromon-Verbindungen IV, VI, VIII durch katalytische Druckhydrierung[2]) herstellen lassen.



III, IV, VI, VIII — I, II, V, VII, IX

	R_1	R_2	R_3	R_4
I	H	H	H	H
II	OCH_3	H	OCH_3	OCH_3
III	OH	H	H	OCH_3
IV, V	OCH_3	H	H	OCH_3
VI, VII	H	CH_3	CH_3	H
VIII, IX	OCH_3	H	CH_3	H

Durch Methylierung des bekannten[5]) 2-Methoxy-8-hydroxy-chromeno-[3.4:b]-chromons (III) ist das 2.8-Dimethoxy-chromeno-[3.4:b]-chromon (IV) vom Schmp. 213 bis 214,5° (unkorr.) erhalten worden, welches bei der Druckhydrierung mit dem $Pd(OH)_2/BaSO_4$-Katalysator[6]) ein 5a. 11a-Dihydro-2.8-dimethoxy-chromeno-[3.4:b]-chromon (V) vom Schmp. 151 bis 152° (unkorr.) ergibt. Analog wird 3.7-Dimethyl-chromeno-[3.4:b]-chromon (VI)[7]) vom Schmp. 197 bis 198° (unkorr.) zu einem 5a. 11a-Dihydro-3.7-dimethyl-chromeno-[3.4:b]-chromon (VII) vom Schmp. 212 bis 213,5° (unkorr.) hydriert und das 2-Methoxy-7-methyl-chromeno-[3.4:b]-chromon (VIII) vom Schmp. 152 bis 153° (unkorr.) zu einem 5a. 11a-Dihydro-2-methoxy-7-methyl-chromeno-[3.4:b]-chromon (IX) vom Schmp. 161 bis 163° (unkorr.).

Institut für angewandte Chemie der Universität, Erlangen

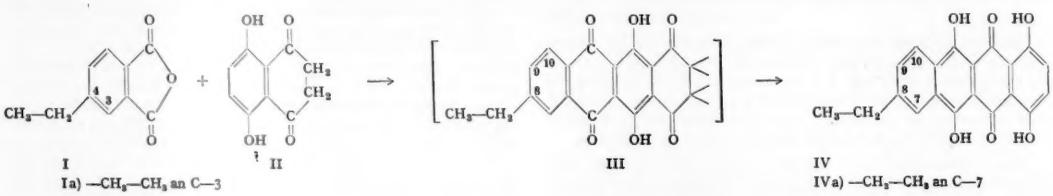
O. DANN und G. VOLZ

Eingegangen am 21. Dezember 1960

[1]) Chromane, XII. Mitteilung. — [2]) IX. Mitteilung: DANN, O., u. G. VOLZ: Liebigs Ann. Chem. **631**, 111 (1960). — [3]) FUKAMI, H., S. TAKAHACHI, K. KONISHI u. M. NAKAJIMA: Bull. Agric. Chem. Soc. Japan **24**, 119 (1960). — [4]) FINCH, N., u. W. D. OLLIS: Proc. Chem. Soc. [London] **1960**, 176. — [5]) ROBERTSON, A.: J. Chem. Soc. [London] **1933**, 489. — [6]) KUHN, R., u. H. J. HAAS: Angew. Chem. **67**, 785 (1955). — [7]) Dargestellt von LANG, J.: Unveröff.

Transformation of glyoxylic Acid to Glyoxal by Means of Phenylhydrazine

H. v. PECHMANN[1]) obtained the synthesis of glyoxalphenylosazone starting from formaldehyde and phenylhydrazine both dissolved in acetic acid at 60% concentration. A reaction having some similarity to PECHMANN's occurs if an ethanol solution of glyoxylic acid phenylhydrazone is poured



into a boiling 5N sulphuric acid solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DP). In these conditions a red precipitate of glyoxal-2,4-DP osazone is formed. The reaction is possible also with the p-bromophenylhydrazone of the glyoxylic acid, instead it does not occur with the semicarbazone. Moreover, adding free glyoxylic acid to the boiling sulphuric solution of 2,4-DP the corresponding 2,4-DP derivative of the acid is formed without appreciable decarboxylation and without formation of glyoxal-2,4-DP. These facts seem to demonstrate the participation of phenylhydrazine in the reaction. v. PECHMAN retained that the formation of the glyoxal in his reaction was dependent on an aldol condensation of the formaldehyde to glycolaldehyde catalyzed by phenylhydrazine or acetic acid[1]). In the presence of excess of phenylhydrazine, glycolaldehyde is converted into glyoxal osazone.

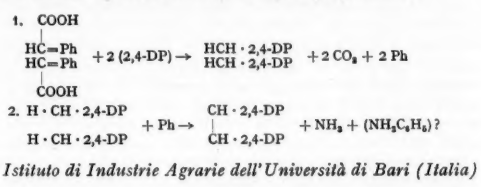
In our experimental conditions, i.e. in the presence of 2,4-DP, it seems very probable that phenylhydrazine acts as a decarboxylating, dehydrogenating and condensing agent.

This conclusion is supported by the following experimental results: 1. Boiling the glyoxylic acid-2,4-DP in the 5N sulphuric acid solution of 2,4-DP no appreciable decarboxylation occurs and the product remains unaltered. If phenylhydrazine is added, carbon dioxide evolves and the glyoxylic acid is transformed into glyoxal-2,4-DP osazone.

In these reactions the decarboxylating action of the phenylhydrazine clearly appears (reaction 1). The distillate contains appreciable amounts of formaldehyde which was revealed with the chromotropic acid reagent. 2. Boiling the formaldehyde-2,4-DP in the sulphuric solution of 2,4-DP, without phenylhydrazine, the aldehyde is set free from its combination and could be recovered in the distillate. Instead, if phenylhydrazine is added to the boiling mixture a rapid transformation of formaldehyde into glyoxal-2,4-DP occurs and only small quantities of formaldehyde are collected in the distillate. In this reaction phenylhydrazine seems to act as dehydrogenating and condensing agent (reaction 2).

In all these reactions it is possible to recognize, with NESSLER's reagent, the formation of ammonia. Formaldehyde rather than glycolaldehyde appears to be true intermediate in the transformation of glyoxylic acid into glyoxal, according to our reaction.

The following probable formulation resumes the experimental results reported above (Ph = phenylhydrazine):



Istituto di Industrie Agrarie dell'Università di Bari (Italia)

G. LEGGIERO and V. BOLCATO

Eingegangen am 11. November 1960

[1]) PECHMANN, H. v.: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2459 (1897).

Über den Nachweis von Zimtsäuren aus acylierten Anthocyanen der Levkoje, Matthiola incana R. Br.

Bei der Levkoje, *Matthiola incana R. Br.*, gibt es zahlreiche Blütenfarbvarianten, deren Pigmentmuster zum Teil erhebliche qualitative und quantitative Unterschiede aufweist. Wie frühere Untersuchungen[1]),[2]) ergeben haben, beruhen die qualitativen Differenzen in erster Linie auf Änderungen in der Zusammensetzung der Anthocyane, sie werden durch insgesamt vier verschiedene, teils gekoppelte, teils frei spaltende Allelenpaare kontrolliert.

Eingehende Untersuchungen des Pigmentmusters einer Reihe von Genotypen ergaben Hinweise auf die Wirkung und Wechselwirkung der Faktoren hinsichtlich des Phäns „Molekelstruktur der Anthocyane". In diesem Zusammenhang wurde nachgewiesen, daß ein großer Teil der vorhandenen Anthocyane in acylierter Form vorliegt[2]).

Nach Verseifung acylierter, aus Bandchromatogrammen eluierter Anthocyane mit NaOH in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur wurden insgesamt vier verschiedene Zimtsäurederivate beobachtet, die an Hand von Vergleichschromatogrammen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen, von gleichartigen Reaktionen auf $FeCl_3$ als Sprühreagenz und an Hand der Übereinstimmung der UV-Fluoreszenzen näher bestimmt wurden. Ihre Charakteristika sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1. *Eigenschaften der Zimtsäuren*

R_f in*)			Farbe in			Verhalten wie
221	412	318	UV	UV+NH_3	$FeCl_3$	
0,55	0,86	0,69	mattviolett	tiefblau	hellbraun	p-Cumarsäure
0,19	0,78	0,54	blauviolett	gelbgrün	blaugrün	Kaffeesäure
0,69	0,83	0,65	dunkelblau	blau	braun	Ferulasäure
0,62	0,84	0,59	l. blau	l. blau	rotviolett	Sinapinsäure

*) 221 = Benzol-Propionsäure-Wasser, 412 = Butanol-Eisessig-Wasser, 318 = Eisessig-konz. HCl-Wasser.

Zur weiteren Identifizierung wurden die nach der Verseifung der acylierten Anthocyane erhaltenen Zimtsäuren in 221 als Bandchromatogramm entwickelt, durch R_f-Wert und UV-Fluoreszenz (bei 256 mμ) lokalisiert, mit Methanol eluiert und, da direkte Kristallisation nicht gelang, in kristalline Derivate übergeführt.

Die Schmelzpunkte dieser Derivate sind im Vergleich mit denen authentischer Proben in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. *Schmelzpunkte der Derivate*

Säure	Derivat	Schmelzpunkt	
		Probe	Vergleichssubstanz
p-Cumarsäure .	Amid	194°	194°
Kaffeesäure . .	Diacetat	190°	191°
Ferulasäure . . .	Acetat	197°	197°
Sinapinsäure . .	Acetat	183—185°	184—186°

Die Acetate der Kaffee-, Ferula- und Sinapinsäure sind durch kurzes Erhitzen in 2n NaOH verseifbar. Nach Rückspaltung der Derivate wurden die Zimtsäuren zusammen mit Vergleichssubstanzen rechromatographiert, ihre Eigenschaften stimmten in jedem Fall mit denen der Proben überein. Damit kann die Identifizierung der mit den Anthocyanen der *Matthiola* veresterten Zimtsäuren als eindeutig angesehen werden.

Botanisches Institut der Universität, Köln

M. PLEMPEL und W. SEYFFERT

Eingegangen am 12. Dezember 1960

[1]) JUNGFER, E.: Züchter **27**, 140 (1957). — [2]) SEYFFERT, W.: a) Z. Pflanzenzüchtung **44**, 4 (1960); b) in Vorbereitung.

Über die Bildung des quellungsfähigen Eisenphosphatosilikates der Silikoselungen aus Quarz im Tierversuch

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß in der Lunge Silikosekranker ein charakteristisches Eisenphosphatosilikat mit großer Regelmäßigkeit auftritt[1]) und daß diese Verbindung ein zur innerkristallinen Quellung befähigtes Anion mit Bandstruktur[2]) besitzt. Die Frage, ob diese Verbindung in der Lunge aus Quarz oder Cristobalit neu gebildet wird oder nur durch Abwandlung von Glimmer- oder Aktinolithmineralen entsteht, die mit dem Staub eingeatmet wurden, mußte bisher unbeantwortet bleiben.

Die Untersuchung experimenteller Silikosen, die mit reinem Quarzstaub bei Ratten erzeugt worden waren, ließ nun eine sichere Entscheidung zu. Die Verbindung wird tatsächlich aus Quarz gebildet und ist in der Lunge schon nachweisbar, bevor die ersten pathologischen Veränderungen sicher zu erkennen sind.

Eine erste Versuchsreihe war an Rattenlungen durchgeführt worden. Die Tiere waren mit Dörentruper Quarzsand bestaubt und zwei bis drei Monate nach der Bestaubung getötet worden. Zum Nachweis der quellungsfähigen Verbindung wurden die Lungen mit Formamid aufgeschlossen und das Konzentrat der „anorganischen" Bestandteile nach der Behandlung mit n-Dodecylammoniumionen röntgenographisch untersucht. Zwei Monate nach der Bestaubung konnte die fragliche Verbindung sicher nachgewiesen werden. Wie die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, handelt es sich um dünne Leisten von etwa 200 bis 300 Å Länge und < 100 Å Breite. Diese Leisten sind zum Teil an den Enden aufgebogen. Die Mehrzahl dieser Teilchen haftet fest an kleinen Quarzkristallen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Quarzstaub [Bergkristallpulver, 70% < 1,6 μ, 97% < 3,3 μ; Oberfläche 4,9 m^2/g (BET)] in die Bauchhöhle von Ratten injiziert. Acht Tage nach der Verabreichung des Quarzes war die Verbindung bereits nachweisbar. Nach 14 Tagen war die Verbindung in den kleinen und groben Herden und in den Lymphknoten zu finden. Die Röntgeninterferenzen waren allerdings stark verbreitert. Aus der Halbwertsbreite errechnete sich eine Größe von etwa 80 Å in der Längsrichtung der Bänder und 60 Å in der Dicke der Kristalle (etwa sechs Bänder übereinander). Bei den n-Alkylammoniumproben konnte von den (00l)-Interferenzen nur die 1. Ordnung sicher beobachtet werden. (hkl)-Interferenzen traten nicht auf. Die Intensität der (hk0)-Interferenzen fiel zu größeren Ablenkungswinkeln hin in einer für Kreuzgitter charakteristischen Weise ab. Sechs Wochen nach der Verabreichung des Quarzes waren die Interferenzen wesentlich schärfer. Drei Monate nach der Verabreichung konnten bereits die 1. bis 4. Ordnung der (00l)-Interferenzen sicher beobachtet und ausgemessen werden. Die Bildung der Verbindung aus Quarz erfolgt also bei intraperitonealer Applikation sehr viel rascher als in der Lunge. Damit stimmt überein, daß auch die pathologischen Veränderungen im Intraperitonealtest bei Ratten im allgemeinen eher auftreten als bei dem Test in der Lunge.

Tabelle

Art der austauschfähigen Kationen und Quellungszustand	Schichtabstand in Å bei der Verbindung aus		
	menschlichen Silikoselungen *)	Rattenlungen **)	intraperitonealen Quarzstaubgranulomen von Ratten
n-$C_{12}H_{25}NH_3^+$			
60°, 0,1 Torr	33,2—34,0	33,3	32,6—34,1 ***)
unter H_2O	35,1—36,0	35,4	35,0—36,1 ***)
unter n—$C_{10}H_{21}OH$	35,3—36,2	36,1	36,1 ****)
n-$C_{10}H_{21}NH_3^+$			
60°; 0,1 Torr	28,8	28,4	
n-$C_{14}H_{29}NH_3^+$			
60°, 0,1 Torr	36,9	36,9	
n-$C_{16}H_{33}NH_3^+$			
60°; 0,1 Torr	42,0	41,9	

*) Werte von 181 verschiedenen Silikoselungen.
**) Mittelwerte aus einem Gemisch von neun Rattenlungen.
***) Werte von 20 verschiedenen Versuchen.
****) Wert aus einem Versuch.

Die bei den Ratten in der Lunge und in den intraperitonealen Quarzstaubgranulomen gefundene Verbindung ist mit der aus menschlichen Silikoselungen röntgenographisch identisch (Tabelle). Ob in der chemischen Zusammensetzung kleinere Unterschiede vorliegen, etwa durch diadochen Ersatz einzelner Ionen, konnte bisher nicht festgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

Staatsinstitut für Staublungenforschung und Gewerbehygiene der Universität, Münster

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

ARMIN WEISS, W. KLOSTERKÖTTER und F. J. STRECKER

Eingegangen am 3. Dezember 1960

[1]) WEISS, A.: Beitr. Silikose-Forsch., Sonderbd. Grundfragen der Silikoseforsch. 3, 45 (1958). — [2]) WEISS, A.: Angew. Chem. 72, 351 (1960). — Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. (im Druck).

Deoxyribonucleases in Human Adenocarcinoma

Both deoxyribonucleases, alkaline (DNase I) and acidic (DNase II), have been found in mammalian tissues repeatedly[1]),[2]),[3]). BELOUSOVA[4]) found that the activity of acidic DNase was higher than that of alkaline DNase in rat tumors, while the reverse was true in rat liver and other normal tissues. On this basis tissues were classified: highly differentiated tissue (liver, intestinal mucosa) show higher alkaline DNase activity, while rapidly proliferating tissues (spleen, tumors) exhibit higher acidic DNase activity. In the same paper there are contradictory findings on human tumors, which all contained higher DNase I activities.

In our study a large sample of a human adenocarcinoma was homogenized and fractionated with ammonium sulfate, the fractions dissolved and reprecipitated at p_H 8. Several fractions were collected, redissolved and dialyzed against running tap water. All fractions except one were inactive.

Enzymatic activity was measured by the method of KUNITZ[5]), using highly polymerized calf thymus DNA as substrate. Appropriate magnesium and citrate concentrations were added to the incubation mixture, which was digested at 37° C. Measurements were made at various times in a Beckmann DK 2 spectrophotometer in the near ultraviolet range. The activity was calculated on the basis of the increase in optical density at 260 mμ, using the absorption at zero time as a basis.

The sample, fractionated between 40 and 60% ammonium sulfate saturation, followed by precipitation between 0 and 40% was most active. Fig. 1 shows the activity of this fraction after 6 hours incubation. Magnesium caused a peak of activity at p_H 7·0 to 7·5. Without magnesium or citrate, the enzyme

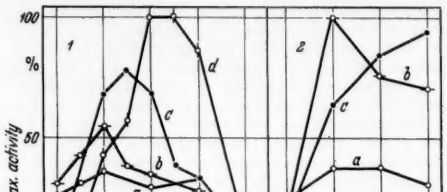


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. Activity of adenocarcinoma DNase. *a* No addition; *b* citrate only; *c* Mg + citrate; *d* Mg only

Fig. 2. Influence of Mg^{++} concentration on DNase activity; *a*: $p_H = 6$; *b*: $p_H = 7$; *c*: $p_H = 8$; *d*: $p_H = 9$

was found to be only 35% active. The addition of citrate shifted the peak of activity to p_H 6·0. These data suggest strongly that two enzymes were present, one having an acidic p_H optimum and being, at least partially, inhibited by magnesium and the other having a definite requirement for magnesium and a neutral p_H optimum. The simultaneous addition of magnesium and citrate showed intermediate activity values with a maximum at p_H 6·5, suggesting that both enzymes acted suboptimally.

Fig. 2 shows the interrelationship between p_H, magnesium concentration and enzymatic activity. While the effect of magnesium concentration at p_H 9 upon DNase activity was negligible, it was greatly stimulated at p_H 8, indicating the presence of a magnesium requiring enzyme. At p_H 7 maximal activity was obtained with a magnesium concentration of 0·01 M. An increase in magnesium concentration at this p_H had a negative effect on the system. This was probably due to the presence of a magnesium inhibited enzyme (DNase II), which despite having a slightly acidic p_H optimum seems to be partially active at neutrality. An increase in magnesium concentration would naturally be inhibiting for this enzyme, as was evident in the decrease in activity at p_H 7 and the low activity curve for p_H 6. The lack of significant influence of magnesium at p_H 6 indicated again the presence of magnesium inhibited enzyme (DNase II). The DNA degrading enzymes studied appear to be a DNase I and a DNase II in the classification of HEPPEL and RABINOWITZ[6]), according to their p_H optima and ionic requirements.

The apparent higher activity of DNase I in the adenocarcinoma is in agreement with the report of BELOUSOVA[4]) on human tumors. Contrary to BELOUSOVA, who measured DNase II activity at p_H 5 we found very little enzymatic action at this p_H, but the optimum of DNase II was found at p_H 6 (Fig. 1). This could, in a way, be significant because it is more likely to encounter a p_H of 6 in tissues rather than p_H 5, which does not seem compatible with physiological conditions. Also a slight shift towards neutrality would

not affect DNase II activity seriously, though it would not be at its optimum.

Our results on DNases from human adenocarcinoma disagree from the reports on mouse and rat tumors, which have been shown to possess a higher DNase II activity as compared to DNase I. Our results and those of BELOUSOVA[4]) suggest a significant difference between human and rat tumors in regard to their relative distribution of DNase I and DNase II activity. These differences may offer a possibility for two different mechanisms for the breakdown of DNA and the reutilization of nucleotides during resynthesis of new DNA.

This research was supported by grants from the National Institute of Health, Public Health Service (U.S.A.) and of the Office of Naval Research (U.S.A.).

Loyola University, Chicago, U.S.A., Department of Chemistry
WILHELM GUSCHLBAUER*)

Department of Biological Sciences
FRANK E. HALLECK**)

Eingegangen am 22. November 1960

*) Fulbright Fellow, Present adress: Dept. of Biochemistry, Stritch School of Medicine, Loyola University, Chicago 12, Illinois, U.S.A.
**) Present adress: The Pillsbury Company, Minneapolis, Minnesota, U.S.A.

[1]) SHACK, J.: J. Biol. Chem. **226**, 573 (1957). — [2]) MAVER, M., and A. GRECO: J. Nat. Cancer Inst. **17**, 503 (1956). — [3]) STANSLY, P.G.: Biochim. biophys. Acta **37**, 349 (1960). — [4]) BELOUSOVA, A.K.: Biokhimia **23**, 783 (1958). — [5]) KUNITZ, M.: J. Gen. Physiol. **33**, 349 (1950). — [6]) HEPPEL, L.A., and J.C. RABINOWITZ: Ann. Rev. Biochem. **27**, 613 (1958).

Erzeugung von Magenkrebs durch Nitrosamide an Ratten*)

Kürzlich hatten wir über die carcinogene Wirkung der homologen Reihe von N,N-Dialkylnitrosaminen und verwandter heterozyklischer N-Nitroso-Verbindungen berichtet[1]). Sie erzeugen bei oraler Gabe an Ratten fast ausschließlich Carcinome der Leber. Diese organotrope Wirkung ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß speziell in der Leber ein Alkylrest nach enzymatischer Oxydation am α-Kohlenstoff-Atom abgespalten wird unter Bildung des entsprechenden Diazoalkans als eigentlichem Carcinogen. Die N-Alkyl-N-acyl-nitrosamide sind demgegenüber an sich schon instabil und führen in leicht alkalischer Lösung zum Diazoalkan[2]). Wenn dieses als alkylierendes Agens tatsächlich für die carcinogene Wirkung verantwortlich ist, müßten auch die Nitrosamide aktiv sein und in anderen Organen als der Leber zu Krebs führen.

Zur Untersuchung gelangten zunächst N-Nitroso-N-methylharnstoff (F.: 124° C) und N-Nitroso-N-methyl-urethan (Kp/10 mm: 59 bis 61° C). Die erste Substanz wurde durch Umkristallisation, die zweite durch Destillation gereinigt. Die Prüfung der akuten Toxizität an BD-Ratten bei Gabe durch Schlundsonde ergab in beiden Fällen eine mittlere letale Dosis von 180 mg/kg. Vergiftungssymptome traten erst nach 24 Std auf. Die Tiere starben dann nach 2 bis 8 Tagen. Beim Sektionsbefund standen schwere hämorrhagische Entzündungen des Magens, Dünndarms und Pankreas im Vordergrund, wobei am Magen auch Ulcerationen in der Schleimhaut beobachtet wurden.

In den chronischen Versuchen mit den beiden Substanzen erhielten je 20 junge Ratten unserer BD-Stämme täglich 4 mg/kg Körpergewicht im Trinkwasser. Die im ersten halben Jahr sterbenden Tiere wiesen schwere Defekte und Geschwüre im Magen auf, die teilweise zur Perforation geführt hatten. Im Vormagen fanden sich starke Hyperkeratosen. Zwischen dem 220. und 350. Versuchstage nach Aufnahme einer Gesamtdosis von 800 bis 1400 mg/kg traten in der mit Nitrosomethylharnstoff behandelten Gruppe bei vier der überlebenden Ratten Geschwülste des Vormagens auf, im Versuch mit Nitrosomethylurethan bei zehn Tieren. Die Tumoren füllten in einigen Fällen den Magen vollständig aus und waren in die Bauchhöhle durchgebrochen unter Verwachsung mit benachbarten Organen. Der Tod erfolgte durch vollständigen Verschluß oder durch Perforation des Magens. Die histologische Untersuchung, die wir den Herren Prof. H. HAMPERL, Bonn, und Prof. H.-K. ENGLERT, Freiburg, verdanken, ergab in allen Fällen ein Plattenepithel-Carcinom. Beide Substanzen sind also starke Carcinogene. Damit wird zugleich die kürzlich mitgeteilte Beobachtung von R. SCHOENTAL[3]) bestätigt, die nach einmaliger Gabe von 5 mg Nitrosomethylurethan bei allerdings nur einer Ratte ein Plattenepithel-Carcinom des Vormagens beobachtet hat. Nach neueren Untersuchungen erfolgt die enzymatische Spaltung solcher Nitrosamide in fast allen Geweben und schon durch Serum[4]).

Da die Sulfonamid-Bindung wesentlich fester ist als die Carbamid-Bindung, wurde zum Vergleich das stabile[5]) N-Nitroso-N-methyl-4-tolylsulfonamid (F.: 61 bis 62° C) untersucht. Die Substanz erwies sich als wenig toxisch, die mittlere letale Dosis an Ratten liegt bei 2,7 g/kg. Im chronischen Versuch erhielten 20 BD-Ratten täglich 250 mg/kg im Futter. Trotz Aufnahme der sehr hohen Gesamtdosis von 70 g/kg in 12 Monaten wurde bei keinem Tier eine Geschwulstbildung beobachtet. Die Ergebnisse stützen die Annahme, daß die eigentliche carcinogene „Wirkform" der Dialkylnitrosamine und Alkyl-acyl-nitrosamide in den freigesetzten, alkylierend wirkenden Diazoalkanen zu sehen ist. Im Falle des Diazomethans konnte die carcinogene Wirksamkeit inzwischen von R. SCHOENTAL direkt nachgewiesen werden[3]).

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Laboratorium der Chirurgischen Universitätsklinik, Freiburg i. Br.
H. DRUCKREY, R. PREUSSMANN, D. SCHMÄHL und M. MÜLLER

Eingegangen am 12. Dezember 1960

*) Die Ergebnisse wurden auf einer Tagung in Tokio am 15. Oktober 1960 vorgetragen.

[1]) DRUCKREY, H., R. PREUSSMANN, D. SCHMÄHL u. M. MÜLLER: Naturwissenschaften (im Druck). — [2]) PECKMANN, H. v.: Chem. Ber. **31**, 2640 (1898). — [3]) SCHOENTAL, R.: Nature [London] **188**, 420 (1960). — [4]) KRAMER, S.P., A.M. SELIGMAN, S.D. GABY, R.D. SOLOMON, J.I. MILLER, C. WILLIAMSON u. B. WITTEN: Cancer **12**, 446 (1959). — [5]) BOER, T. J. DE, u. H. J. BACKER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73**, 229 (1954).

Die Aktivierung und Freisetzung von Mitochondrienenzymen und die Permeabilität der Mitochondrienmembran

Die bei Zugabe von Substraten, Coenzymen und Cofaktoren an Mit*)-Suspensionen gemessenen Enzymaktivitäten steigen nach verschiedener Vorbehandlung, wie Stehen bei Temperaturen über 0°, Homogenisierung, Ultraschall, osmotischer Schock, Frieren und Tauen, Inkubation mit chemischen Substanzen, vor allem mit Detergentien, an (Aktivierung latenter Enzyme).

Die Deutung dieser Befunde folgt meist der von DE DUVE et al. für Lysosomen entwickelten Hypothese[1]),[2]). Danach ist die Latenz auf Impermeabilität der Mit-Membran für Substrate, Coenzyme und Eiweiße zurückzuführen, die Aktivierung auf eine Erhöhung der Durchlässigkeit durch Membranschädigung; die in verschiedenen Medien beobachtete Mit-Schwellung wirkt durch Membrandehnung aktivierend.

Eigene Untersuchungen über die Halterung von Mit-Proteinen, in deren Verlauf die Aktivierung und Freisetzung von Äpfelsäure-, Glutaminsäure-, Isocitronensäure- und β-Oxybuttersäuredehydrogenase von Rattenleber-Mit nach *einmaligem* Frieren und Tauen gemessen wurden, stimmen im wesentlichen mit inzwischen von anderer Seite veröffentlichten Ergebnissen[3]) überein. Dabei ergaben sich jedoch neue Gesichtspunkte. So zeigte sich, daß Äpfelsäuredehydrogenase der Mit in vivo wirksam ist. Dies ergibt sich aus der Extrapolation der Aktivität frischer Mit, welche derselben Behandlung wie während der Präparation unterworfen wurden, auf den Zeitpunkt der Tötung des Tieres sowie aus dem geringen im Überstand befindlichen Anteil dieser Aktivität (Fig. 1). Die Mit-Membran ist entgegen der verschiedentlich angenommenen Undurchlässigkeit für DPNH[4]),[5]) permeabel für diese Substanz, wie sich aus der Aktivität der Äpfelsäuredehydrogenase nach Zugabe von Oxalacetat und DPNH ergibt. Mit-Schwellung einerseits und Enzymaktivierung und -freisetzung andererseits stellen unabhängige Vorgänge dar. Dies folgt daraus, daß die Schwellung einen raschen Vorgang darstellen kann, wogegen die beiden anderen Prozesse langsam bzw. erst nach Frieren und Tauen ablaufen, und wird durch die gleichzeitige Messung von Schwellung und Enzymaktivität in Parallelansätzen erhärtet (Fig. 2).

Für diese Befunde vermag die Auffassung, daß die Membran den begrenzenden Faktor für Enzymaktivität und -austritt darstellt, keine Erklärung zu geben. Man kann sie jedoch folgendermaßen deuten: 1. Die Mit-Membran ist für Substrate,

Coenzyme und Enzyme durchlässig, sofern diese frei diffusibel sind; 2. Die Enzyme sind in den Mit gehaltert, d.h. über Bindungen verschiedener Art an der Mit-Struktur beteiligt, wodurch ihre freie Diffusion verhindert wird; 3. Die Latenz beruht auf einer Maskierung der aktiven Zentren der Enzyme durch diese Bindungen, die Aktivierung ist die Folge der Lösung solcher Bindungen; 4. Die Enzymfreisetzung ist die Folge der Lösung der halternden Bindungen. Es sind zwei Arten von aktivierbaren Mit-Enzymen zu unterscheiden: solche, die durch Frieren und Tauen freigesetzt werden („nicht sessile Enzyme") und solche, die dabei in den Mit verbleiben („sessile Enzyme")**). Für die letzteren ist noch eine weitere Halterung anzunehmen, deren Bestehen ihren Austritt verhindert, jedoch die Enzymaktivität nicht beeinflußt; 5. Schwellung einerseits und Enzymaktivierung und -freisetzung andererseits sind unabhängige Prozesse, welche zwar unter Umständen gleichzeitig ablaufen können, aber zueinander nicht im Verhältnis von Ursache und Wirkung stehen.

Die dargelegte Konzeption wird gestützt durch Arbeiten, in denen wahrscheinlich gemacht wurde, daß die Umwandlung

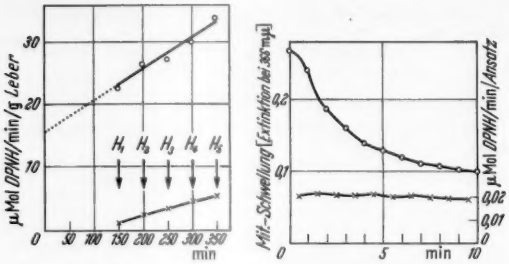


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. Aktivität der mitochondrialen Äpfelsäuredehydrogenase in Homogenat und Überstand bei wiederholtem Homogenisieren und Zentrifugieren nach Präparationsende. Tötung der Ratte zur Zeit 0, Ende der Präparation bei 150 min. H_1—H_5 Homogenisation mit anschließendem Abzentrifugieren der Mitochondrien (30 min, 30000 g). O——O Aktivität des Homogenates; ×——× Aktivität des Überstandes

Fig. 2. Gleichzeitige Messung von Mitochondrienschwellung und Aktivität der mitochondrialen Äpfelsäuredehydrogenase. Küvette I: Konz. an Tris-Puffer pH 7,4 $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M, Na-Salicylat $1 \cdot 10^{-2}$ M, Oxalacetat $1 \cdot 10^{-2}$ M, DPNH $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M, Endvolumen 2,0 ml. Start mit 0,05 ml Mit-Suspension (entspricht 2,5 mg Leber). Küvette II: Wie I, aber ohne DPNH. In I wurde Schwellung + DPNH-Abnahme gemessen, in II nur Schwellung, die Enzymaktivität ist die Differenz I minus II. O——O Schwellung; ×——× Enzymaktivität

der mitochondrialen DPNH-Cytochrom c-Reductase in eine Diaphorase und ihre Ablösung[6],[7]) ebenso wie die Freisetzung von Mitochondrieneiweiß[8]) chemische Prozesse darstellen, welche mit der Ionisierung von Imidazolgruppen eng verknüpft sind. Sie steht in Übereinstimmung mit einem Teil der von SZEKELY[9]) auf Grund von Untersuchungen der mitochondrialen Acetyl-Coenzym A-Desacylase gezogenen Schlußfolgerungen. — Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle[10]).

Physiologisch-Chemisches Institut, Humboldt-Universität, Berlin

E. EGGER und S. RAPOPORT

Eingegangen am 13. Dezember 1960

*) Verwendete Abkürzungen: Mit = Mitochondrien; DPNH = reduziertes Diphosphopyridinnucleotid.

**) Die Bezeichnung „sessil" wird für korrekter als „strukturgebunden" angesehen, da angenommen wird, daß alle Mit-Enzyme an der Mit-Struktur beteiligt sind.

[1]) BERTHET, J., u. C. DE DUVE: Biochem. J. 50, 174 (1952). — [2]) BERTHET, J., L. BERTHET, F. APPELMANS u. C. DE DUVE: Biochem. J. 50, 182 (1952). — [3]) BENDALL, D. S., u. C. DE DUVE: Biochem. J. 74, 444 (1960). — [4]) LEHNINGER, A. L.: J. Biol. Chem. 190, 345 (1951). — [5]) BÜCHER, T., u. M. KLINGENBERG: Angew. Chem. 70, 552 (1958). — [6]) WAGENKNECHT, C., u. S. RAPOPORT: Acta Biol. Med. Germ. 3, 161 (1959). — [7]) RAPOPORT, S., u. C. WAGENKNECHT: Acta Biol. Med. Germ. 3, 292 (1959). — [8]) ROSENTHAL, S.: Diss. Humboldt-Univ., Berlin 1960. — [9]) SZEKELY, M.: Acta Physiol. Hung. 8, 291 (1955). — [10]) EGGER, E., u. S. RAPOPORT: Acta Biol. Med. Germ. (in Vorbereitung).

Elektronenmikroskopische Untersuchung zur Frage der Bindegewebsentstehung im embryonalen Herzmuskelverband des Hundes

Die Frage der Entstehung bindegewebiger Fasern ist auch mit elektronenmikroskopischen Methoden noch nicht entschieden worden. Bisher konnte lediglich von GIESEKING[1]) an der Cutislamelle des Hühnerembryos eine *intrazelluläre* Entstehung beobachtet werden, alle anderen Untersucher fanden eine extrazelluläre Bindegewebsfaserbildung[2]),[3]),[4]).

Wir sahen im Gewebeverband des sich differenzierenden Hundeherzens mit gewöhnlichen elektronenmikroskopischen Methoden *intrazellulär gelegene primäre Bindegewebsfibrillen*. Zwischen den myofibrillenbildenden Zellen fanden sich besonders in 20 Tage alten Embryonalherzen Zellen, die sich durch ihren Reichtum an bis 120 mµ weiten und 2 bis 3 µ langen schlauchförmigen Strukturen auszeichneten. Neben diesen lagen in lockeren Zellräumen filamentöse Zytoplasmabildungen, die etwa 50 bis 100 Å breit und bis 1 bis 2 µ lang waren und keinerlei Querbänderung erkennen ließen. Die Hohlräume, als Lagerungsorte der Primärfibrillen, waren nicht durch Membranen von den umgebenden Zellpartien getrennt. Wir nehmen deshalb an, daß sie keine erweiterten endoplasmatischen Säcke darstellen. Die Bildung von micellären Vorstufen innerhalb dieser ließ sich in unseren Untersuchungen nicht nachweisen[1]). Außer den intrazellulären Fibrillen fanden sich an der Oberfläche verschiedener Zellen extrazelluläre Fibrillen, die hauptsächlich durch ihre Länge von den inneren unterschieden werden können. Das Freiwerden der Primärfibrillen erfolgt offensichtlich durch eine lokale Auflösung der Zellmembran. Auf einigen Bildern konnten Primärfibrillen beobachtet werden, die zum Teil noch im Inneren der Zelle, zum Teil aber schon im extrazellulären Raum lagen. Sämtliche Stadien der Fibrillenentwicklung waren schon im 20-Tage-Herzen des Hundeembryos ausgebildet und konnten auch in allen anderen embryonalen Altersgruppen nachgewiesen werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung mit den Abbildungen erscheint in der Acta biologica et Medica germanica.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsstelle für Kreislaufforschung, Berlin-Buch

WOLFGANG SCHULZE

Eingegangen am 28. Dezember 1960

[1]) GIESEKING, R.: a) Verh. dtsch. Ges. Path. 43, 56 (1959); b) In: Struktur und Stoffwechsel des Bindegewebes, hrsg. von W. H. HAUSS u. H. LOSSE, S. 131. Stuttgart: Georg Thieme 1960. — [2]) WASSERMANN, F.: Ergebn. Anat. Entwickl.-Gesch. 35, 240 (1956). — [3]) NEMETSCHEK, T.: Z. Naturforsch. 13b, 225 (1958). — [4]) DROPMANN, K.: Frankfurt. Z. Path. 70, 311 (1960).

Sind Desmosomen statische oder temporäre Zellverbindungen?

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der letzten Jahre haben den Bau der interzellulären Verbindungen in mehrschichtigen Plattenepithelien im wesentlichen klargestellt [u. a.[1–4]]. Untersuchungen an Epithelien, die einem dauernden Wandlungsprozeß unterliegen (z.B. das mehrschichtige unverhornte Plattenepithel) ergeben neue Gesichtspunkte hinsichtlich der Wandlungsfähigkeit der Desmosomen, der Tonofibrillen sowie der interdesmosomalen Räume. Am Beispiel des *Vaginal*epithels kann gezeigt werden, daß während des Wachstumsschubes von der Basis bis zur Oberfläche zum Teil erhebliche Wandlungsprozesse mit charakteristischen morphologischen Merkmalen ablaufen (Einteilung der Epithelschichten s. Fig. 1, 1 bis 5).

In der *basalen Schicht* (1) ist die Zahl der Desmosomen im Vergleich zu den übrigen Schichten geringer. Die Interzellularbrücken sind kurz, wenige Tonofilamente finden sich besonders im Perikaryon. Bereits in der *parabasalen Schicht* (2) erscheinen die Desmosomen ausgeprägter, ihre Zahl vermehrt sich, sie werden breiter. Die vermehrt auftretenden Tonofilamente strahlen nunmehr in die Interzellularbrücken ein. Gleichzeitig vergrößern sich die interzellulären Räume. In der *unteren Spongiosa* (3) erweitern sich die interdesmosomalen Räume auffallend. Die Interzellularbrücken rücken auseinander und erscheinen schmäler und länger ausgezogen. Ihre Haftflächen verbreitern sich jedoch merklich infolge ihrer zunehmenden schrägen oder tangentialen Stellung. Die Tonofilamente werden ebenso wie in Schicht 2 in der gesamten Zelle und besonders konzentriert in den Interzellularbrücken angetroffen. Beim Übergang in die als *obere Spongiosa* bezeichnete Zellage (4) vollzieht sich ein entscheidender Wan-

del. Das Verhältnis der Zellräume zu den Interzellularräumen ändert sich dadurch, daß die Epithelzellen offensichtlich auf Kosten der Interzellularräume an Volumen zunehmen. Das elektronenmikroskopische Bild dieser Zellen wird durch ein aufgehelltes strukturarmes Perikaryon und ein dicht strukturiertes randständiges Plasma charakterisiert. Dies entspricht auch der histologisch nachweisbaren Massierung von Glykogen im Zentrum der Zellen. Die Volumenzunahme der Zelle und die damit zwangsläufig erfolgende Reduktion der interzellulären Räume haben ihrerseits eine Verkürzung der Interzellularbrücken zur Folge. Gleichzeitig verkleinern sich auffallend die Haftflächen gegenüber denjenigen der Zellschicht 3. Ihre Berührungsflächen stehen wieder vorwiegend senkrecht zur Längsrichtung der Interzellularbrücken. Die Zahl der Desmosomen dieser Schicht nimmt weiter zu, was im Aufsichtsbild als stärkere „Verzahnung" erscheint. Durch die in der Peripherie zusammengedrängten Tonofilamente wird der Doppelbrechungseffekt im polarisierten Licht verstärkt. Die oberflächlichste Zellage, die *Superficialschicht* (5), zeichnet sich

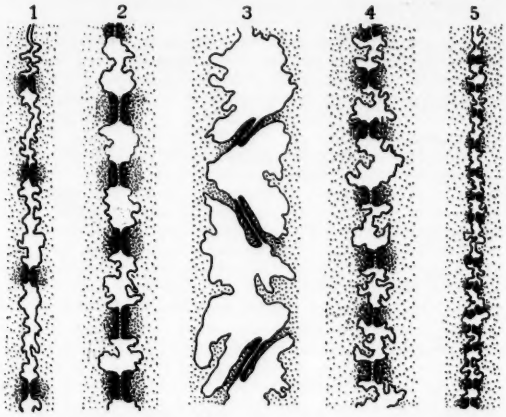


Fig. 1. Schema des elektronenmikroskopischen Bildes der interzellulären Verbindungen in den einzelnen Schichten des Vaginalepithels (*1* basale Schicht, *2* parabasale Schicht, *3* untere Spongiosa, *4* obere Spongiosa, *5* Superficialschicht)

durch sehr dicht stehende kurze Interzellularbrücken mit kleinsten Kontaktflächen aus. Die typische desmosomale Struktur tritt nur noch vereinzelt auf, die Tonofilamente sind stark reduziert.

Es ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild:

Die Zahl der Interzellularbrücken vermehrt sich beim Hochrücken der basalen Zellschicht in die Parabasalschicht und scheint in der unteren Spongiosa wieder abzunehmen. In den länger werdenden Interzellularbrücken kommt es gleichzeitig zu einer merklichen Verbreiterung der schräg stehenden Kontaktflächen der Desmosomen. In der oberen Spongiosa nehmen sie zahlenmäßig zu und sind dann in der Superficialschicht besonders zahlreich und klein. Gleichermaßen wandeln sich auch die Interzellularräume um. Hieraus muß gefolgert werden, daß die Zellen während ihres Schubes zur Oberfläche ihre interzellulären Verbindungen zuerst vermehren, dann möglicherweise reduzieren und schließlich wieder stark vermehren, wobei die Zahl der Desmosomen in der oberflächlichsten Schicht am größten ist. Demnach sind Desmosomen nicht als fixe Verbindungen, sondern als *temporäre*, anscheinend in direkter Abhängigkeit von den funktionellen Wechselbeziehungen zwischen intra- und interzellulärem Raum stehenden Gebilde aufzufassen.

Das gleiche gilt auch für die Tonofilamente als temporäre metaplasmatische Erscheinungen, die jederzeit einer Umordnung, Reduzierung oder Vermehrung unterliegen können. Die trajektorielle Anordnung der Fibrillen ist in einem mehrschichtigen Plattenepithel immer gleich. Da aber die Tonofilamente an die Zellen selbst gebunden sind und diese kontinuierlich von basal zur Oberfläche wandern und sich hierbei schon aus räumlichen Gründen gegeneinander verschieben müssen, wird ein dauernder Umbau innerhalb dieses, nach außen hin immer gleich gerichteten Systems unvermeidlich sein. Mit dem Hinweis auf die mechanische Funktion ist die funktionelle Bedeutung der Desmosomen sicher nicht erschöpft. Man muß daran denken, daß diese Kontaktpunkte einen Anteil am interzellulären Stoffaustausch haben und unter Umständen Kontakte darstellen können, über die bisher wenig beachtete Reize aller Art von Zelle zu Zelle laufen. Die funktionellen Besonderheiten des Vaginalepithels (Glykogensynthese und -Abbau, beachtliche p_H-Unterschiede zwischen Zellbasis und Oberfläche, möglicher Stofftransport über die interdesmosomalen Räume) sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Mit dankenswerter Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Marburg/Lahn, Anatomisches Institut der Universität
G. Petry

Universitäts-Frauenklinik (Dir. Prof. Dr. H. Huber)
L. Overbeck

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität
W. Vogell

Eingegangen am 17. November 1960

[1]) Horstmann, E.: Handbuch der mikroskopischen Anatomie des Menschen, Bd. III/3. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. — [2]) Horstmann, E., u. A. Knoop: Z. Zellforsch. **47**, 348 (1958). — [3]) Odland, G. F.: J. Biophys. Biochem. Cytol. **4**, 529 (1958). — [4]) Vogel, A.: Verh. dtsch. Ges. Path. **41**, 285 (1958).

Ovarial Teratoma Caused by Pathological Parthenogenesis in the Viviparous Cyprinodont Heterandria Formosa

Parthenogenesis in viviparous Cyprinodonts [1], [2]) is caused, at least partly, by a pathological process[2]) and may even lead to the development of ovarial teratomas, as was observed in *Lebistes reticulatus* and *Xiphophorus maculatus*[2b]). In addition to these cases we have found an ovarial teratoma caused by pathological parthenogenesis in a virginal 28- mm female of *Heterandria formosa*. Microscopically the tumour was composed of connective tissue, cartilage, bone, musculature, nervous tissue and blood vessels. In the immediate surroundings of the organ an *Ichthyophonus* process (*Ichthyophonus hoferi* Plehn-Mulsow) was present, the cysts of which varied in size and was localized in the cranial as well as in the caudal parts of the organ. As the sperm chambers of the ovary contained no spermia, also in this case self-fertilization is precluded. This self-fertilization is a phenomenon which is immediately observed in the viviparous Cyprinodonts and explained by the presence of a bisexual gonad producing spermia and oocytes. The association of the ovarial teratoma on the one hand and the occurrence of the *Ichthyophonus* process on the other seems to justify the assumption that the development of the tumour is caused by the *Ichthyophonus* toxin providing the artificial stimulus for the parthenogenetic development of an unfertilized oocyte to teratoma. Just as in the ovarial teratoma in *Lebistes reticulatus* and *Xiphophorus maculatus*[3]) also in this case it is not known why the local *Ichthyophonus* process caused a pathological development to teratoma and in other cases a parthenogenetic development of the unfertilized oocytes. In our opinion the possibility is certainly not precluded that in the former case the damage to the unfertilized oocyte by the agent causing the inflammation may have been such that the normal embryological development was no longer possible.

Department of Histology, Free University, Amsterdam
A. Stolk

Eingegangen am 2. Dezember 1960

[1]) Spurway, H.: Nature [London] **171**, 437 (1953). — [2]) Stolk, A.: a) Nature [London] **181**, 1660 (1958) and *in press*; b) Thesis, Utrecht 1950. — Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam C **56**, 28 (1953). — Nature [London] **183**, 763 (1959).

Besprechungen

Quetsch, Cäcilie: Die zahlenmäßige Entwicklung des Hochschulbesuches in den letzten fünfzig Jahren. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960. VIII, 56 S. Gr.-8°. Geh. DM 7,50.

Das Problem des Ausbaus und der Neugestaltung unserer Wissenschaftlichen Hochschulen, das von allen Seiten als dringend anerkannt und zur Zeit überall lebhaft diskutiert wird, ist als Ganzes sehr vielschichtig. Eine wichtige Unterfrage ist die, ob die Zahl der Studenten und ihre Verteilung auf die Fakultäten den Anforderungen der Praxis, also den staatlichen und wirtschaftlichen Bedürfnissen entspricht. Eine Beurteilung dieser Frage setzt voraus, daß man sich ein klares und richtiges Bild von den tatsächlichen Verhältnissen machen kann, und das wiederum bedingt ausreichendes und zuverlässiges statistisches Material. Hierfür die nötigen Unterlagen zu liefern, ist ein wesentliches Anliegen des Buches. Es ist zwar ursprünglich „aus der Sorge um den naturwissenschaftlichen und technischen Nachwuchs angeregt und ermöglicht" worden (die Verfasserin ist in den Siemens-Schuckert-Werken tätig), berücksichtigt aber alle Fakultäten gleichmäßig. Es umfaßt die Zeit von 1908/09 bis 1957/58. Es zeigt zunächst in graphischen Darstellungen und Tabellen den Hochschulbesuch in der genannten Zeit in absoluten und relativen Zahlen und zieht Vergleiche mit früheren Zeiten und mit anderen Ländern. Danach werden die wichtigsten Einflüsse auf den Hochschulbesuch analysiert (Bevölkerungsstruktur, Wirtschaft und Politik, Studienordnungen); schließlich wird untersucht, was daraus auf die künftige Entwicklung geschlossen werden kann.

Nach dem Gesagten ist klar, daß das Buch das Problem der Hochschulreform nicht in seiner Gesamtheit, sondern bewußt durchaus einseitig behandelt, nämlich in erster Linie vom Standpunkt der Wirtschaft aus. Dafür arbeitet es — und das ist wesentlich — nirgends mit gefühlsbetonten Argumenten, sondern liefert sachliche (zahlenmäßige) Unterlagen, die für die Beurteilung des Ganzen unerläßlich sind. Dadurch stellt es einen wichtigen und wertvollen Beitrag zu dem Problem dar, und zwar wertvoll für jeden, der sich mit der Hochschulreform befaßt.

E. Lamla (Göttingen)

McConnell, James: Quantum Particle Dynamics. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1958. 252 S. u. 10 Fig. Gr.-8°. Gzl. 20 Gulden oder 40 s.

Hinter diesem ungewöhnlichen Titel verbirgt sich ein weiteres Lehrbuch der Quantentheorie für Fortgeschrittene: Nach einführenden Kapiteln über spezielle Relativitätstheorie und elementare Quantenmechanik gelangt der Leser auf nur 240 Seiten über die übliche Wellen- und Matrixmechanik zur Dirac-Gleichung, Quantenelektrodynamik und sogar zur Mesonentheorie.

Daß ein Lehrbuch, welches einen so umfangreichen Stoff auf nur 240 Seiten behandelt, notwendig ganz an der Oberfläche bleiben muß, ist für Sachkenner trivial. Leider enthält das Buch daneben noch eine Reihe von Ungenauigkeiten, die man leicht hätte vermeiden können. So hätte man z. B. das Kapitel „Quantum Statistics" sinnvoller „Exclusion Principle" getauft, denn von Statistik ist darin — außer diesem Wort selbst — kaum die Rede. Man begegnet des weiteren der „wave function for a system of photons", und über die Theorie der Pion-Nukleon-Streuung von Chew (der Name Low wird nicht erwähnt!) heißt es wörtlich: „On the other hand the good quantitative agreement with experiment lends the hope that the cutoff procedure will lead not only to a relativistic theory of pion-nucleon scattering but also to the correct theory of nuclear forces".

Daß man sich gerade bei so aktuellen Problemen vollständigere und weniger zufällige Literaturhinweise gewünscht hätte, sei nur am Rande erwähnt.

Im Vorwort sagt der Verf.: „It is hoped that this book will be a helpful guide to the study of elementary particles". Beim Lesen dieses Buches fühlt man sich in der Tat im Gefolge eines Fremdenführers — selbst der Laie wird den Verdacht hegen, daß die eigentlichen Kostbarkeiten des gerade besichtigten Renaissanceschlosses unerreichbar hinter jenen vielen verschlossenen Türen liegen und daß man den Erklärungen des Führers nicht immer trauen darf. Dennoch sind solche „Führer" oft nützlich und finden bekanntlich meist ein dankbares Publikum, aber immerhin sind sie nicht jedermanns Geschmack.

H. Steinwedel (Frankfurt a. M.)

Mendelssohn, K.: Cryophysics. (Interscience Tracts on Physics and Astronomy, Nr. 7.) London u. New York: Interscience Publ., Inc. 1960. VIII, 183 S., 89 Fig. u. 4 Tafeln. Gr.-8°. Gzl. $ 4.50, Geh. $ 2.50.

Der Verf. gibt einen hervorragenden Überblick über die wesentlichsten Untersuchungen und Probleme bei tiefen Temperaturen. Auf spezielle Einzelheiten, die den aufgeführten Spezialberichten entnommen werden können, wird systematisch verzichtet. Dafür ist es gelungen, auf erstaunlich kleinem Raum eine Fülle von Erkenntnissen aufzuzeigen und ihren wesentlichen Inhalt klarzumachen. Aus der gesamten Darstellung spricht die reiche Erfahrung des Verf., der zu den beiden klassischen Tieftemperaturphänomenen, der Supraleitung und dem Helium II hervorragende Untersuchungen beigetragen hat. Die Art der Darstellung ist stets bestrebt, den thermodynamischen Hintergrund der Erscheinungen herauszustellen und wird damit auch dem Leser, der selbst Tieftemperaturuntersuchungen durchführt, viel Freude und Anregung geben können.

Nach zwei einführenden Kapiteln über die Erzeugung und Messung der tiefen Temperaturen, einschließlich des Bereiches der adiabatischen Entmagnetisierung, werden die Fragen der spezifischen Wärme behandelt. Im folgenden Abschnitt über Magnetismus wird neben den Ordnungsprozessen der Elektronenmomente und der Kernmomente auch der sog. De Haas-Van Alphen-Effekt beschrieben. Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren und Metallen werden als Transportphänomen gemeinsam besprochen.

Nahezu die Hälfte des Bandes ist der Supraleitung und den Erscheinungen des Heliums gewidmet. In einem letzten Abschnitt werden einige Einzelfragen, z. B. das mechanische Verhalten bei sehr tiefen Temperaturen oder Probleme des „MASER" behandelt.

Es muß besonders betont werden, daß viele sehr klare Figuren den Text gut ergänzen.

Schließlich hat der Verf. mit diesem Bericht gezeigt, daß es immer noch sinnvoll ist, die Erscheinungen bei tiefen Temperaturen als etwas Gemeinsames zu behandeln. Man darf dabei weniger von den apparativen Voraussetzungen, die heute in steigendem Maße zur Verfügung gestellt werden, ausgehen, sondern muß — wie das in dem vorliegenden Band geschehen ist — in den Vordergrund stellen, daß es sich bei den typischen Tieftemperaturerscheinungen um Quanteneffekte der kondensierten Materie handelt.

W. Buckel (Karlsruhe)

Neubauer, Otto: Bibliography of Cancer Produced by Pure Chemical Compounds. A Survey of the Literature up to and including 1947. London: Clarendon Press/Oxford University Press 1959. XXVII, 604 S. Gr.-8°. Gzl. 42 s net.

Das Buch Otto Neubauers bringt als ersten Teil 10 Seiten mit etwa 500 Zeitschriften, aus denen 5000 Arbeiten über carcinogene Wirkstoffe, zunächst nach den Autoren in alphabetischer Reihenfolge, erfaßt sind. Sie werden in weiteren Abschnitten sowohl nach der Chemie, den physikalisch-chemischen Eigenschaften, nach dem Applikationsort, nach lokaler und nichtlokaler Wirkung usw. unterteilt. Genetik, Einfluß von Alter, Geschlecht, Nahrung und Vitaminen und viele andere, hier nicht im einzelnen aufführbare Gesichtspunkte sind weitere Aufteilungsmerkmale.

Diese beispielhaft peinliche Arbeit wurde nach dem Tode Neubauers von Phyllis Coombs zu Ende geführt. Ihre Vorzüge sind für jeden mit der Materie Vertrauten klar. Ihr Nachteil bzw. einige Schönheitsfehler: das Register ist zu kurz, eigentlich zu unvollkommen für das Werk, und die Literatur ist nur bis 1947 erfaßt. Danach beginnt aber erst die eigentliche „Invasion" von Berichten, die sich mit carcinogenen Eigenschaften chemischer und biologischer Substanzen befassen.

F. Kröning (Göttingen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Kleines Lehrbuch der Physik

ohne Anwendung höherer Mathematik

Von Wilhelm H. Westphal,

em. a. o. Professor an der Technischen Universität Berlin

Vierte, verbesserte Auflage. Mit 283 Abbildungen. VIII, 264 Seiten Gr.-8°. 1961.

Ganzleinen DM 16,80

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung · Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper: Bewegungslehre. Kraft. Bewegungsgröße. Arbeit und Energie. Kreisbewegung. Kräftepaare. Schwingungen. Die Gravitation · Mechanik der Stoffe: Aufbau und allgemeine mechanische Eigenschaften der Stoffe. Mechanik ruhender Flüssigkeiten und Gase. Mechanik strömender Flüssigkeiten und Gase. Wellen und Schwingungen · Wärmelehre: Wesen der Wärme. Temperatur. Wärmemenge. Änderungen des Aggregatzustandes. Wärme und Arbeit · Elektrostatik. Elektrische Ströme: Elektrostatik. Elektrische Ströme in festen und flüssigen Leitern. Elektrische Ströme in Gasen · Magnetismus und Elektrodynamik: Magnete. Magnetische Felder. Elektromagnetische Wechselwirkungen (Elektrodynamik). Die magnetischen Eigenschaften der Stoffe. Wechselstrom. Elektrische Schwingungen und Wellen · Die Lehre vom Licht und allgemeine Strahlungslehre: Allgemeines. Strahlenoptik. Wellenoptik. Das gesamte elektromagnetische Spektrum. Quantenoptik. Materiewellen · Die Atome: Die Atomhülle. Die Atomkerne · Sachverzeichnis.

AUS DEN BESPRECHUNGEN DER DRITTEN AUFLAGE

„Unter den Lehrbüchern der Physik hat der ‚Kleine Westphal' einen festen Platz eingenommen. Der erfahrene Pädagoge vermittelt dem Leser gründliches Wissen ohne Anspruch auf eine ‚komplette' Physik zu erheben. Physikalische Grundlagen und Prinzipien werden in verständlicher Form exakt aufgezeigt." *Naturwissenschaftliche Rundschau*

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Handbuch der Pflanzenphysiologie
Encyclopedia of Plant Physiology

Herausgegeben von W. RUHLAND †

In Gemeinschaft mit

E. ASHBY, Belfast · J. BONNER, Pasadena · M. GEIGER-HUBER, Basel · W. O. JAMES, London · A. LANG, Pasadena · D. MÜLLER, Kopenhagen · M. G. STÅLFELT, Stockholm

In 18 Bänden

Voraussichtlich im Frühjahr 1961 wird erscheinen:

16. Band

Außenfaktoren in Wachstum und Entwicklung
External factors affecting growth and development

Redigiert von G. MELCHERS, Tübingen

Mit etwa 183 Abbildungen. Etwa 950 Seiten Gr.-8°. 1961.

(11 Beiträge in englischer und 7 Beiträge in deutscher Sprache)

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 214,40

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 268,—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis bis zum Abschluß des Werkes; jedoch ist jeder Band zum Ladenpreis einzeln käuflich

INHALTSÜBERSICHT

Einführung und Übersicht. Von G. MELCHERS, Tübingen · Temperature: Survey. Thermoperiodicity. By F. W. WENT, St. Louis/Missouri, USA · Kältebedürfnis in Wachstum und Entwicklung · Strahlungen: Licht incl. langwelliges Rot. The effects of ultraviolet radiation on plants. By J. A. LOCKHART, Pasadena/Cal., USA, and U. BRODFÜHRER FRANZGROTE, Gauting b. München · Ionizing radiations. Meterwellen. Von J. REINERT, Tübingen · The effect of water supply and humidity on growth and development. By E. WANGERMANN, Leicester, Great Britain · Die mechanischen Wirkungen auf das Pflanzenwachstum. Von F. GESSNER, München · Hydrostatischer Druck und Pflanzenwachstum. Von F. GESSNER, München · Chemische Einflüsse von außen: Chemical influences of other plants (Allelopathy). By M. EVENARI, Jerusalem, Israel. Chemical influences of the environment. By D. J. CARR, Belfast, Northern Ireland · Namenverzeichnis—Author Index · Sachverzeichnis (Deutsch—Englisch). Subject Index (English—German).

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Diesem Heft liegt ein Prospekt bei von der Volkswohl Krankenversicherung VaG, Dortmund.